KOLLOIDFORSCHUNG IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITARBEIT VON

H. AMBRONN-JENA † · G. ANGENHEISTER-POTSDAM · W. BACHMANN-HANNOVER · M. BILTZ-BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE-LEIPZIG · K. FAJANS-MÜNCHEN · H. FREUNDLICH-BERLIN-LICHTERFELDE · FR. HABER-BERLIN-DAHLEM · W. HÜCKEL-GÖTTINGEN · G. JANDER-GÖTTINGEN · E. JOËL-BERLIN · P. KARRER-ZÜRICH · F. LINKE-FRANKFURT · R. LORENZ-FRANKFURT A. M. A. LOTTERMOSER-DRESDEN · SVEN ODÉN-STOCKHOLM · A. DE GREGORIO ROCASOLANO-ZAROGOZA · P. SCHERRER-ZÜRICH SCHMAUSS-MÜNCHEN · S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN · J. VOIGT-GÖTTINGEN · G. WIEGNER-ZÜRICH · R. WINTGEN-KÖLN

UND ANDEREN MITARBEITERN GEMEINSAM MIT

E. HÜCKEL-ZÜRICH UND P. A. THIESSEN-GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD ZSIGMONDY

GÖTTINGEN



LEIPZIG 1928

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

ADSORPTION UND KAPILLARKONDENSATION

THEORIEN DER ADSORPTION UND KAPILLARKONDENSATION VON GASEN UND DÄMPFEN AN FESTEN OBERFLÄCHEN UND IN PORÖSEN KÖRPERN

VON

ERICH HÜCKEL

PRIVATDOZENT FÜR PHYSIK AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

MIT 34 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1928
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DRUCK DER SPAMERSCHEN BUCHDRUCKEREI IN LEIPZIG

Inhaltsübersicht.

Vorwort.

Die vorliegende Monographie stellt einen Versuch dar, die im Titel genannten Erscheinungen von einem möglichst einheitlichen Standpunkte zu behandeln und die von den verschiedenen Forschern auf diesem Gebiet in den Vordergrund gerückten Anschauungen und Gesichtspunkte gegeneinander abzuwägen. Bei der Durchführung dieses Versuches wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Prämissen und die Begrenzung der Gültigkeit der ausgeführten Überlegungen und Ableitungen herauszuarbeiten.

Dem Bestreben, eine Darstellung von möglichst einheitlichem Standpunkte aus zu geben, entspricht es, daß sich die Monographie auf die Behandlung von Gleichgewichtszuständen beschränkt. Insbesondere werden also chemische Oberflächenreaktionen und das Gebiet der Adsorptionskatalyse nicht darin besprochen. Unsere heutigen Kenntnisse reichen nicht aus, diese Erscheinungen mit derselben Einheitlichkeit wie die Gleichgewichtszustände zu behandeln.

Ich habe mich bemüht, die Darstellung so zu halten, daß auch der mathematisch weniger geübte Leser folgen kann. Eine gewisse Breite in den Ableitungen ließ sich dabei nicht immer vermeiden. Reine Rechnungen und Beweise, deren Durchführung keine prinzipiellen Erkenntnisse vermittelt, habe ich in Kleindruck eingefügt, teilweise auch ganz fortgelassen. Der Leser findet aber in den in Kleindruck eingefügten Absätzen außer solchen Rechnungen und Beweisen auch Bemerkungen, die von sachlichem Interesse sind, für das Verständnis der fortlaufenden Darstellung aber übergangen werden können.

Den Herren Proff. P. Debye und R. Zsigmondy bin ich für zahlreiche Ratschläge und Hinweise zu Dank verpflichtet. Beim Lesen der Korrekturen unterstützte mich teilweise Herr Prof. W. Hückel.

Zürich, im Oktober 1927.

E. Hückel.

Einleitung.

Allgemeines. Einteilung der Erscheinungen und Nomenklatur.

Es ist eine schon sehr lange bekannte Erscheinung[1]), daß gewisse Körper poröser Struktur, wie Holzkohle, Meerschaum, getrocknete Gele usw., imstande sind, relativ große Mengen von Gasen und Dämpfen aufzunehmen[2]), und daß diese Aufnahme unter Wärmeentwicklung erfolgt[3]).

Man hat früher oft versucht, diese Erscheinung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu deuten. Je nach dem Standpunkt der verschiedenen Forscher fiel dabei die Deutung dieses Vorganges ganz verschieden aus. Heute kann es als sicher gelten, daß eine Erklärung dieser Erscheinungen in ihrer Gesamtheit von einem einzigen Gesichtspunkt aus nicht möglich ist. Wir wissen vielmehr, daß diese Aufnahme durch ganz verschiedene Umstände bedingt sein kann.

Die Aufnahme kann einmal darin bestehen, daß die Moleküle des Gases in das Innere des festen Körpers eindringen und darin eine „feste Lösung" bilden.

Sie kann weiter darin bestehen, daß die Moleküle des Gases mit dem festen Körper eine chemische Verbindung eingehen; die chemische Reaktion kann dabei entweder auf die obersten Schichten des festen Körpers beschränkt bleiben oder sich durch seine ganze Masse erstrecken.

Oder aber es kann eine Verdichtung des Gases oder des Dampfes in der Nähe der Oberfläche des festen Körpers stattfinden; wenn es sich um Dämpfe handelt, kann ferner eine Kondensation des Dampfes

---

1) Zuerst mitgeteilt von C. W. Scheele und F. Fontana im Jahre 1777.

2) Als Gas bezeichnen wir einen Dampf oberhalb seiner kritischen Temperatur; als Dampf schlechthin einen Dampf unterhalb seiner kritischen Temperatur.

3) de Saussure, Gilb. Ann. *47*, 113. 1814; P. Chappuis, Wied. Ann. *8*, 1. 1879; *12*, 161. 1881, und spätere Beobachter.

in den engen Hohlräumen der porösen Körper eintreten. Diese Kondensation kann in den engen Hohlräumen durch die infolge der Kapillarkräfte bedingte Erniedrigung des Dampfdruckes auch schon unterhalb des Sättigungsdruckes des Dampfes stattfinden. Mit dieser Kondensation können ferner Strukturänderungen des porösen Körpers eintreten.

Heute wissen wir, daß eine Aufnahme von Gasen und Dämpfen auch durch nichtporöse Körper mit glatter Oberfläche erfolgt; für diesen Vorgang können (abgesehen von der Kondensation in den Hohlräumen) von vornherein dieselben Ursachen maßgebend sein wie bei den porösen Körpern.

Ob ein Vorgang sich durch die ganze Masse des Körpers erstreckt oder nur an dessen Oberfläche vor sich geht, bzw. ob beide Vorgänge kombiniert sind, läßt sich für nichtporöse Körper prinzipiell entscheiden, wenn man in der Lage ist, das Volumen und die Oberfläche des Körpers unabhängig voneinander zu variieren. Denn wenn es sich um einen Vorgang handelt, der durch das ganze Volumen des Körpers sich erstreckt, so muß die aufgenommene Menge von dem Volumen, wenn es sich um einen Vorgang handelt, welcher an der Oberfläche des Körpers stattfindet, nur von der Oberfläche des Körpers abhängig sein[1]).

Es ist klar, daß sich eine Entscheidung auf diesem Wege im Falle poröser Körper nicht treffen läßt, da bei diesen mit einer Vermehrung des massiv erfüllten Volumens auch eine Vermehrung der Oberfläche verbunden ist. Bei gleichmäßiger Beschaffenheit des Materials ist dabei die Oberfläche dem Volumen proportional. Eine Entscheidung läßt sich aber auch in gewissen Fällen treffen, wenn man

[1]) Versuche in dieser Richtung sind z. B. von V. LEFEBURE ausgeführt worden (Journ. Amer. Chem. Soc. *105*, 328. 1914). Er untersuchte die Aufnahme von Gasen, insbesondere von CO_2, durch Zelluloidfilms in Abhängigkeit von dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen der Films. Die Untersuchung erstreckt sich aber vornehmlich auf die Aufnahmegeschwindigkeiten, in bezug auf welche die Verhältnisse komplizierter liegen als für Gleichgewichtszustände. LEFEBURE kommt mit Vorsicht zu dem Schluß, daß die Aufnahme von CO_2 in diesem Falle sowohl in der Bildung einer Lösung (Absorption) wie in einer Verdichtung an der Oberfläche (Adsorption) bestehe.

Für die Aufnahme von Stoffen aus Lösungen hat W. MECKLENBURG auf ein Kriterium aufmerksam gemacht, welches die Entscheidung zugunsten einer Oberflächenerscheinung zu machen gestattet, und auf die obige Bemerkung gegründet ist. („Affine Adsorptionskurven".)

die Geschwindigkeit der Aufnahme untersucht. So konnte McBain[1]) zeigen, daß es sich bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Kohle um zwei nebeneinanderher gehende Vorgänge handelt, welche mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen, und die sich gut voneinander trennen lassen. Den schnell (in einigen Minuten) verlaufenden Vorgang deutet er als eine Verdichtung des Gases in der Nähe der Oberfläche, den langsam (in vielen Stunden) verlaufenden Vorgang als Bildung einer festen Lösung des Gases im Innern der Kohle, entsprechend der Tatsache, daß man für die Diffusion in einem festen Körper eine viel geringere Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten hat, als für die Zudiffusion des Gases durch die Poren und Kanäle der porösen Kohle an deren Oberfläche. Zudem ist bekannt, daß Wasserstoff z. B. in Metalle, wie Platin oder Palladium, einzudringen vermag. Aus der Beobachtung, daß bei konstanter Temperatur die gelöste Menge annähernd der Quadratwurzel des Druckes proportional ist, schließt McBain weiter, daß der Wasserstoff in atomarer Form in der Kohle gelöst werde.

Um ein Nebeneinanderhergehen zweier verschiedener Vorgänge handelt es sich auch — aber in anderem Sinne — z. B. bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Kohle. Hier haben die Untersuchungen von Rhead und Wheeler[2]), McLean[3]) sowie von Blench und Garner[4]) gezeigt, daß bei höheren Temperaturen neben einer Verdichtung des Sauerstoffs in der Nähe der Oberfläche der Kohle eine chemische Reaktion einhergeht, indem sich CO und CO_2 bilden, welche zunächst an der Oberfläche festgehalten werden, aber je nach den Umständen, z. B. durch Erniedrigung des Gasdruckes oder Erhöhung der Temperatur, von der Oberfläche entfernt werden können. Fälle, wo es sich um eine chemische Oberflächenreaktion handelt, liegen z. B. bei verschiedenen Oxydationserscheinungen von Metallen und bei deren Angriff durch Halogene vor. Diese Erscheinungen sind eingehend von Tammann[5]) und seinen Mitarbeitern untersucht worden.

[1]) J. W. McBain, Phil. Mag. (6) *18*, 916. 1909; Zs. f. phys. Chem. *68*, 471. 1910.

[2]) T. F. E. Rhead und R. V. Wheeler, Journ. Chem. Soc. *103*, 641. 1913.

[3]) McLean, Trans. Roy. Soc. Canada *15*, 73. 1921.

[4]) E. A. Blench und W. E. Garner, Journ. Chem. Soc. *125*, 1288. 1924.

[5]) G. Tammann, Zs. f. anorg. Chem. *111*, 78. 1920; — und Köster, ebenda *123*, 196. 1922; *124*, 125. 1922; — und Schröder, ebenda *128*, 179. 1923.

Daß es sich aber durchaus nicht immer um chemische Reaktionen des Gases mit dem festen Körper handelt, geht daraus hervor, daß auch solche Gase aufgenommen werden, von denen man nach unseren chemischen Kenntnissen keine chemischen Verbindungen mit dem festen Körper erwarten und annehmen kann. Als Prototyp eines solchen Falles wird gewöhnlich die Aufnahme von Argon durch Kohle angeführt. Auch eine feste Lösung ist in diesem Falle nicht anzunehmen, da die Aufnahme viel zu schnell erfolgt und eine Diffusion von Argon durch feste Körper nicht bekannt ist. Zudem wird Argon auch durch Körper mit glatter Oberfläche, wie Glimmer und Glas aufgenommen [Versuche von LANGMUIR und SWEETSER[1])].

Daß bei der Aufnahme von Dämpfen durch poröse Körper Kapillaritätswirkungen wesentlich bestimmend sind, geht u. a. aus den Arbeiten von ZSIGMONDY[2]) und seinen Mitarbeitern über die Aufnahme von Dämpfen durch Gele hervor.

Diese gedrängte Übersicht zeigt schon, wie verwickelt das ganze Gebiet von Fragen ist, welche sich an die Aufnahme von Gasen und Dämpfen durch feste Körper knüpfen. Man kann daher zu einer theoretischen Erfassung aller dieser Erscheinungen nur kommen, wenn man sie systematisch ordnet und zunächst die typischen Fälle für sich behandelt, in denen die Bedingungen besonders einfach und übersichtlich liegen.

Dem soll auch die Nomenklatur entsprechen, die sich wesentlich an die von MCBAIN und ZSIGMONDY vorgeschlagene anschließt. Diese ist so gewählt, daß jeder Ausdruck nicht mehr über eine Erscheinung sagt, als wir über diese Erscheinung wirklich wissen.

Handelt es sich um eine Aufnahme, deren Natur noch nicht geklärt ist, oder für die eine Reihe verschiedener Umstände maßgebend ist, so wollen wir diese Aufnahme durch das Wort „*Sorption*“ bezeichnen. Den Körper, durch den die Aufnahme erfolgt, nennen wir dann das „*Sorbens*“, den aufgenommenen Stoff das „*Sorptiv*“.

Ist es sichergestellt, daß die Aufnahme darin besteht, daß das Gas oder der Dampf ins Innere des festen Körpers eindringt und darin eine feste Lösung bildet, und daneben Oberflächenerscheinungen

[1]) I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. *40*, 1361. 1918.

[2]) R. ZSIGMONDY, Übersicht in „Kolloidchemie“, 3. u. 4. Aufl., Kap. 60 bis 62. Weitere Literatur in Abschnitt III dieses Buches.

keine wesentliche Rolle spielen, so wollen wir von „*Absorption*“ sprechen.

Ist für die Aufnahme die Bildung einer chemischen Verbindung verantwortlich zu machen — mag diese nun durch die ganze Masse des Körpers sich erstrecken oder auf seine äußersten Schichten beschränkt sein —, so wollen wir dies durch die Bezeichnung „*Chemosorption*“ zum Ausdruck bringen. Dabei sehen wir die Bildung einer chemischen Verbindung nur dann als erwiesen an, wenn es entweder gelingt, die Reaktionsprodukte mit den Methoden der analytischen Chemie als solche nachzuweisen oder aber, wenn die Bildung einer sonst bekannten chemischen Verbindung auf Grund unserer Kenntnisse vom chemischen Verhalten der beteiligten Stoffe zu erwarten ist. Ferner wollen wir unter den Begriff Chemosorption solche Fälle fassen, in denen adsorbierte Stoffe miteinander an der Oberfläche reagieren.

Handelt es sich lediglich um eine Verdichtung des Gases oder des Dampfes in der Nähe der Oberfläche des festen Körpers, ohne daß Lösung oder chemische Reaktionen (im obigen Sinne) und ohne daß Kapillaritätswirkungen ins Spiel treten, so wollen wir von „*Adsorption*“ sprechen. Den Körper, an dessen Oberfläche die Adsorption erfolgt, nennen wir das „*Adsorbens*“, den adsorbierten Stoff das „*Adsorptiv*“.

Ist schließlich die Aufnahme eines Dampfes durch einen porösen Körper zu einer Flüssigkeit in den Hohlräumen wesentlich durch Kapillaritätswirkungen hervorgerufen, so wollen wir das durch die Bezeichnung „*Kapillarkondensation*“ zum Ausdruck bringen.

Die einfachsten Fälle liegen offenbar vor, wenn es sich um reine Absorption oder Adsorption handelt. Daher ist es das Gegebene, zunächst Fälle auszusuchen, welche diesen Vorgängen entsprechen. Man wird also zunächst alle diejenigen Fälle ausschließen, in denen das Eintreten chemischer Reaktionen zu erwarten oder nachgewiesen ist, und weiter alle die Fälle, in denen Kapillarkondensation eintritt. Die letztere Möglichkeit läßt sich ausschließen, wenn man es vermeidet, Körper poröser Struktur zu untersuchen, sich also auf die Aufnahme durch *Körper mit glatter Oberfläche* beschränkt, welche gleichzeitig gegenüber porösen Körpern den Vorteil bieten, daß die Größe der Oberfläche gemessen werden kann. Von diesem

Gesichtspunkt ist insbesondere LANGMUIR[1]) bei seinen Untersuchungen über die Adsorption von Gasen an festen Körpern ausgegangen. Die Frage Absorption oder Adsorption ließe sich dann entscheiden, indem man das Verhältnis Oberfläche zu Volumen des festen Körpers variiert.

Soweit es sich um Gase (oberhalb der kritischen Temperatur) handelt, können aber auch *poröse Körper* zur Untersuchung herangezogen werden, da dann eine Kondensation ausgeschlossen ist. Die Frage Absorption oder Adsorption läßt sich hier allerdings nicht in der Weise wie bei massiv erfüllten Körpern entscheiden. Man ist dann auf indirektere Schlüsse angewiesen. Für solche kann z. B., wie erwähnt, die Untersuchung der Geschwindigkeit der Vorgänge dienen.

Es kann heute als sicher gelten, daß, von besonderen Fällen abgesehen, bei festen Körpern das Eintreten einer *Absorption* nicht von wesentlichem Belang ist und die große Aufnahmefähigkeit poröser Stoffe für Gase (und, wenn keine Kapillarkondensation eintritt, auch Dämpfe) auf die große „*innere Oberfläche*“ zurückzuführen ist, welche diese Körper infolge ihrer porösen Struktur besitzen, so daß es sich also in diesen Fällen um Adsorption handelt. Der Fall einer Absorption liegt z. B. bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium vor. Aber auch in Fällen, wo *Absorption* und *Adsorption* nebeneinander hergehen, wie in dem von McBAIN untersuchten Falle der Sorption von Wasserstoff durch Kohle, lassen sich diese Vorgänge relativ gut voneinander trennen, weil die Absorption so außerordentlich viel langsamer als die Adsorption verläuft. Dagegen, daß — von solchen Ausnahmefällen, wo Adsorption und Absorption nebeneinander hergehen, abgesehen — die Aufnahme von Gasen durch feste Körper ein Lösungsvorgang, d. h. Absorption ist, spricht unter anderem auch die Tatsache, daß die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der Gase für die verschiedenen Adsorbentien weitgehend von der Natur des Adsorbens unabhängig ist und mit der Kondensierbarkeit der Gase parallel geht, worauf insbesondere ARRHENIUS[2]) aufmerksam gemacht hat. Würde es sich um eine feste Lösung handeln, so wäre diese Tatsache kaum verständlich; dagegen kann sie von der Vorstellung der Adsorption aus gut verstanden werden,

[1]) I. LANGMUIR, l. c. S. 4 unter [1]).

[2]) Sv. ARRHENIUS, Medd. från K. Vet. Akad. Nobelinst. *2*, Nr. 7. 1911.

wenn man sich vorstellt, daß es ihrer Natur nach dieselben Kräfte sind, welche die Moleküle eines Gases aufeinander ausüben, und welche zwischen dem Adsorbens und den Molekülen des Gases wirksam sind.

Wir werden nun im folgenden so vorgehen, daß wir zunächst in einem ersten Abschnitt die Adsorption von Gasen durch feste Körper behandeln; in diese Behandlung sind dann diejenigen Fälle der Adsorption von Dämpfen mit eingeschlossen, in denen keine Kapillarkondensation eintritt.

Da im Falle der Kapillarkondensation eine Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf und eine solche zwischen Flüssigkeit und festem Körper auftritt, so ist es angezeigt, vor Behandlung der Kapillarkondensation das Verhalten solcher Grenzflächen zu diskutieren. Dies soll, soweit es sich um Dämpfe bzw. Flüssigkeiten von einheitlicher chemischer Zusammensetzung, also keine Gemische oder Lösungen, handelt, in einem zweiten Abschnitt geschehen. Dabei werden wir uns aber auf dasjenige beschränken, was für die Behandlung der Kapillarkondensation notwendig ist.

Der Kapillarkondensation von Dämpfen in porösen Körpern wird alsdann ein dritter Abschnitt gewidmet sein.

Die Behandlung der Absorption sowie die der Chemosorption fällt nicht in den Rahmen dieser Darstellung.

I. Abschnitt: Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern.

I. Kapitel.

Phänomenologie und Thermodynamik.

§ 1. Das Adsorptionsgleichgewicht. Definition der adsorbierten Menge. Die thermische Adsorptionsgleichung.

Wir nehmen also im folgenden an, wir hätten es mit Adsorptionsvorgängen zu tun, bei denen weder das Gas (oder der Dampf) sich im Adsorbens löst, noch — wenn es sich um Körper poröser Struktur handelt — Kondensation in den Kapillarräumen eintritt, noch eine chemische Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv stattfindet; auch das Adsorptiv selber soll keine chemischen Veränderungen erfahren.

Dann ist zunächst für einen solchen Adsorptionsvorgang die Existenz eines „*Adsorptionsgleichgewichtes*" charakteristisch: Schließt man eine gegebene Menge Adsorbens mit dem Adsorptiv zusammen in ein Gefäß ein, welches eine gegebene Menge des Adsorptivs enthält, so wird bei gegebener Temperatur nach einer gewissen Zeit das Adsorbens eine Menge Adsorptiv adsorbieren und sich dementsprechend eine bestimmte Dichte (und damit ein bestimmter Druck) des Adsorptivs einstellen. Nehme ich nun mit dem aus Adsorbens und Adsorptiv bestehenden System von diesem Zustand aus irgendwelche Veränderungen vor, indem ich die Temperatur und das Volumen des Gefäßes beliebig ändere, und kehre ich schließlich zu den Ausgangswerten von Temperatur und Volumen zurück, so nimmt das System auch wieder den Ausgangszustand an: Die aufgenommene Menge und die Dichte des Adsorptivs besitzen wieder ihre ursprünglichen Werte[1]).

---

[1]) de Saussure, Gilb. Ann. *47*, 113. 1814; Joulin, Wied. Ann. *12*, 526. 1881; *14*, 450. 1881, und spätere Beobachter.

Der *Adsorptionsvorgang ist* also „*reversibel*“[1]). Die Reversibilität des Vorganges allein beweist allerdings noch nicht, daß es sich wirklich um *Adsorption* handelt. Auch bei *Absorption* oder gleichzeitiger Absorption und Adsorption existiert ein Gleichgewicht. Die Untersuchung der *Geschwindigkeiten*, mit welcher die Gleichgewichte erreicht werden, läßt jedoch im allgemeinen eine Entscheidung zu. Wenn Adsorption und Absorption nebeneinander hergehen, so kann die Absorption gegenüber der Adsorption so langsam erfolgen, daß sich praktisch Adsorptions- und Absorptionsgleichgewicht getrennt untersuchen lassen[2]).

Im Falle, daß chemische Reaktionen eintreten, existiert eine „Reversibilität“ im obigen Sinne nicht. Beispiele dafür bieten die Sorption von Sauerstoff durch Kohle[3]), die Oberflächenreaktionen von Halogenen mit Metallen[4]) usw.

Für unsere Betrachtungen schließen wir alle diese Fälle aus und betrachten lediglich reine Adsorptionsvorgänge. Dabei behandeln wir nur das Adsorptionsgleichgewicht als solches, ohne dabei näher auf den zeitlichen Verlauf der Adsorptionsvorgänge einzugehen.

Weiter setzen wir zunächst den einfachsten Fall voraus: Ein chemisch einheitliches Adsorptiv und ein bestimmtes Adsorbens. Über die Beschaffenheit des Adsorbens (ob ebene Oberfläche oder ob poröse Struktur) setzen wir zunächst nichts voraus. Nur Kondensation zur Flüssigkeit in den Poren poröser Körper soll ausgeschlossen sein. Ferner ist natürlich auch vorausgesetzt, daß das Adsorbens nicht von vornherein schon andere Stoffe adsorbiert enthält. Experimentell ist diese letzte Voraussetzung oft schwer zu erfüllen, da bekanntermaßen die letzten Spuren adsorbierter Stoffe nur sehr schwer zu entfernen sind. Dazu ist im allgemeinen die Anwendung recht hoher Temperaturen erforderlich. Das beschränkt natürlich die Auswahl der zu sauberen Untersuchungen anwendbaren Adsorbentien wesent-

[1]) „Reversibel“ ist hier nicht im thermodynamischen Sinne zu verstehen. In thermodynamischem Sinne ist z. B. der Adsorptionsvorgang, der vor sich geht, wenn von Adsorptiv freies Adsorbens in das Adsorptiv gebracht wird, ebenso irreversibel wie z. B. die ohne äußere Arbeitsleistung erfolgende Ausdehnung eines Gases. Hier soll die Bezeichnung „reversibel“ nur andeuten, daß ich auf einem beliebigen Wege zum Ausgangszustand zurückkehren kann.

[2]) McBain, l. c. S. 3 unter [1]).

[3]) McLean u. a., l. c. S. 3 unter [3]).

[4]) G. Tammann und Mitarbeiter, l. c. S. 3 unter [5]).

lich, da nicht sehr viele Stoffe solche Temperaturerhöhungen aushalten, wie sie zur Entfernung dieser von vornherein adsorbierten Verunreinigungen notwendig wären.

Um das Adsorptionsgleichgewicht charakterisieren zu können, haben wir nun zunächst festzustellen, was wir unter adsorbierter Menge zu verstehen haben. Die *Definition der adsorbierten Menge* ist also unsere erste Aufgabe.

Haben wir eine bekannte Gasmenge von N Molen in einem Volumen eingeschlossen und bringen in diese eine Menge Adsorbens von der Masse G (gemessen in g) mit der (evtl. unbekannten) Oberfläche O (gemessen in cm^2) ein, so daß das Volumen, das dem Gas jetzt zur Verfügung steht (gerechnet bis unmittelbar an die adsorbierende Oberfläche), V beträgt, so wird das Gas seine Dichte ändern. Es stellt sich eine „Gleichgewichtsdichte" ein, die durch die Anzahl Mole pro cm^3 ausgedrückt werden kann[1]). Wir wollen die Gleichgewichtsdichte hier immer durch die Anzahl Mole pro cm^3 messen, und diese Anzahl mit n bezeichnen und „*Moldichte*" nennen. Wo keine Verwechslung zu befürchten ist, werden wir statt Moldichte auch einfach Dichte sagen. Gelegentlich (bei molekularen Theorien) werden wir die Dichte auch durch die Anzahl Moleküle pro cm^3 messen, und diese Anzahl mit n^* bezeichnen und „*Molekülдichte*" nennen. Es ist dann

$$n^* = n \cdot \mathbf{N}, \quad \text{wo} \quad \mathbf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$$

die LOSCHMIDTsche Zahl, d. h. die Anzahl Moleküle im Molekulargewicht, bedeutet.

Wir definieren dann als adsorbierte Menge A, gemessen in Anzahl Molen, diejenige Menge, welche insgesamt mehr in dem Volumen V vorhanden ist, als darin vorhanden wäre, wenn das Volumen bis unmittelbar an die Oberfläche mit der Gleichgewichtsdichte erfüllt wäre. Letztere Menge betrüge $n \cdot V$, also ist die adsorbierte Menge[2]):

$$A = N - n \cdot V \text{ Mole.} \tag{1}$$

---

[1]) Ist ϱ die Dichte in g/cm^3, so ist die Moldichte: $n = \varrho/M$, wo M das Molekulargewicht des Gases.

[2]) Um die adsorbierte Menge in g zu erhalten, hat man A einfach mit dem Molekulargewicht des Gases zu multiplizieren. Oft wird die adsorbierte Menge auch in cm^3 Gas von 0° und Atmosphärendruck gemessen. Da ein Mol eines idealen Gases unter diesen Bedingungen einen Raum von 22,4 l einnimmt, so wird hierfür: $A\,[cm^3] = A\,[\text{Mole}] \cdot 22400$.

Sie läßt sich messen, wenn die insgesamt vorhandene Anzahl Mole und das Volumen V bekannt ist und die Gleichgewichtsdichte bestimmt wird[1]).

Ist O die adsorbierende Oberfläche, so wird bei bestimmter Gleichgewichtsdichte diese adsorbierte Menge der Oberfläche proportional sein, und wir können daher als pro cm² Oberfläche adsorbierte Menge die Größe definieren:

$$\mathfrak{a} = \frac{A}{O} = \frac{N - nV}{O} \text{ Mole/cm}^2. \tag{2}$$

Sie ist meßbar, wenn die Oberfläche bekannt ist.

Ist die Größe der Oberfläche unbekannt, was bei Körpern poröser Struktur der Fall ist, so kann auch $\mathfrak{a}$ nicht angegeben werden. Kann man aber Gleichmäßigkeit des Adsorbens voraussetzen, so hat jedes g des Adsorbens dieselbe adsorbierende Oberfläche — wir nennen sie Ω —, und daher wird die adsorbierte Menge auch der Masse G des Adsorbens proportional sein. Man kann dann also als meßbare Größe die von 1 g Adsorbens adsorbierte Menge a definieren durch[2]):

$$a = \frac{A}{G} = \frac{N - nV}{G} \text{ Mole/g.} \tag{3}$$

Da die Fläche Ω pro g Adsorbens gegeben ist durch:

$$\Omega = \frac{O}{G} \text{ cm}^2/\text{g}, \tag{4}$$

so gilt zwischen $\mathfrak{a}$ und a der Zusammenhang:

$$a = \mathfrak{a} \cdot \Omega . \tag{5}$$

Wir merken an, daß wir durchgehend Größen, die sich auf 1 cm² Oberfläche beziehen, mit deutschen, Größen, die sich auf 1 g Adsorbens beziehen, mit lateinischen Buchstaben bezeichnen werden.

---

[1]) Gewöhnlich wird der Druck gemessen und daraus nach der Zustandsgleichung des Gases die Dichte berechnet.

[2]) In diesem Falle wird zwar das Volumen V nicht genau bekannt sein, da das Volumen der Hohlräume des porösen Körpers nicht genau bestimmt werden kann. Auf eine sehr genaue Bestimmung des Volumens kommt es indessen praktisch nicht an, da sich zeigt, daß in der Nähe der Oberfläche die dort vorhandene Gasmenge im allgemeinen groß ist gegenüber der Menge, die dort vorhanden wäre, wenn dort dieselbe Dichte wie im Gase herrschte. Wenn dies nicht der Fall ist, dann läßt sich eine Adsorption eben praktisch nicht feststellen.

Rechnen wir mit Anzahl Moleküle statt mit Anzahl Mole, so versehen wir die Größen mit einem Stern.

Mit Hilfe dieser so definierten adsorbierten Mengen können wir das Adsorptionsgleichgewicht charakterisieren. Es ist klar[1]), daß die von 1 cm^2 Oberfläche (oder 1 g Adsorbens) adsorbierte Menge $\mathfrak{a}$ (bzw. a) weder von der Größe der insgesamt vorhandenen Oberfläche (bzw. der Menge Adsorbens), noch vom Gesamtvolumen V des Gases abhängt. Zur Charakterisierung des Adsorptionsgleichgewichtes kommt es also auf diese „akzidentellen" Versuchsgrößen nicht an. Das Adsorptionsgleichgewicht wird vielmehr dadurch charakterisiert sein, daß zu einem bestimmten Zustand des am Gleichgewicht beteiligten Gases (etwa bestimmt durch die Moldichte n und die absolute Temperatur T) eine ganz bestimmte pro cm^2 (bzw. pro g) adsorbierte Menge $\mathfrak{a}$ (bzw. a) gehört.

Wollen wir also das Adsorptionsgleichgewicht vollständig charakterisieren, so haben wir die *adsorbierte Menge* $\mathfrak{a}$ (bzw., wo das nicht möglich ist, a) *in Abhängigkeit von Moldichte und Temperatur* zu untersuchen. Diese Abhängigkeit wird dargestellt durch eine von der Natur des Gases und des Adsorbens bestimmte Gleichung der Form:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}(n, T) \quad \text{bzw.} \quad a = a(n, T), \tag{6}$$

die wir die „*thermische Adsorptionsgleichung*" nennen wollen. Durch sie ist für alle Werte der Moldichte n und der absoluten Temperatur T die zugehörige pro cm^2 Oberfläche bzw. pro g Adsorbens adsorbierte Menge bestimmt.

Es ist üblich, entsprechend den Versuchsbedingungen, bei welchen man gewöhnlich die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Dichte bei konstanten Temperaturen untersucht, diese thermische Adsorptionsgleichung in der Weise graphisch zur Darstellung zu bringen, daß man für eine Reihe von Temperaturen die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Dichte durch Kurven darstellt, die man „*Adsorptionsisothermen*" nennt. Eine solche Adsorptionsisotherme schreiben wir in der Form[2]) (Adsorptions*dichte*isothermen):

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}(n, T = \text{const}),$$

[1]) A priori läßt sich allerdings auch der Fall denken, daß in bestimmten Fällen zu gleicher Moldichte verschiedene adsorbierte Mengen gehören könnten. Vgl. darüber S. 40 und 195.

[2]) Hier und im folgenden ist, wenn die adsorbierte Oberfläche unbekannt ist, überall $\mathfrak{a}$ durch a zu ersetzen.

oder abgekürzt:

$$\mathfrak{a}_T = \mathfrak{a}_T(n), \tag{7}$$

wobei der Index T andeuten soll, daß die Temperatur konstant gehalten wird und die Form der Kurve von dem konstanten Werte von T abhängt.

Prinzipiell vollständig gleichberechtigt ist natürlich die Darstellung, daß man für eine Reihe von Dichten die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur durch Kurven darstellt; wir nennen diese Kurven „*Adsorptionsisopyknen*" und schreiben sie in der Form:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}(n = \text{const}, T),$$

oder abgekürzt:

$$\mathfrak{a}_n = \mathfrak{a}_n(T), \tag{8}$$

wobei der Index n andeutet, daß jetzt n konstant gehalten wird und die Form der Kurve von dem konstanten Werte von n abhängt.

Löst man die thermische Adsorptionsgleichung nach einer der Variablen n, T auf, so kann man sie in der Form schreiben:

$$n = n(\mathfrak{a}, T) \tag{9}$$

oder:

$$T = T(n, \mathfrak{a}), \tag{10}$$

und diese Funktionen wieder in verschiedenen Weisen durch Kurvenscharen graphisch darstellen.

Von einigem Interesse ist die Darstellung durch sog. „*Adsorptionsisosteren*" (Adsorptions*dichte*isosteren). Man erhält sie, wenn man die Moldichte als Funktion der Temperatur bei konstanter adsorbierter Menge betrachtet. Wir schreiben sie in der Form:

$$n_{\mathfrak{a}} = n_{\mathfrak{a}}(T). \tag{11}$$

Statt die Moldichte und die Temperatur als die Variablen anzusehen, durch welche die adsorbierte Menge bestimmt ist, wählt man auch oft — entsprechend der Tatsache, daß der Gleichgewichtsdruck die direkt gemessene Größe ist — den Druck p und die Temperatur T als die Variablen, von denen $\mathfrak{a}$ abhängt. Da durch die Moldichte n bei gegebener Temperatur T der Druck p durch die thermische Zustandsgleichung des Gases gegeben ist, so erhält man die thermische Adsorptionsgleichung mit dem Druck p als Variable einfach, indem man in der oben eingeführten Gleichung (6) n als Funktion von p

und T nach der thermischen Zustandsgleichung des Gases einsetzt. Man erhält dann die thermische Adsorptionsgleichung in der Form:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}(p, T). \qquad (12)$$

Analog wie dort kann man hier ebenfalls „*Adsorptionsisothermen*" (Adsorptions*druck*isothermen) zur Darstellung wählen, welche nun jeweils die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom *Druck* bei konstanter Temperatur angeben.

Ferner kann man entsprechend den Adsorptionsisopyknen hier „*Adsorptionsisobaren*" betrachten, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur bei konstantem Druck zur Darstellung bringen.

Schließlich können auch hier u. a. „*Adsorptionsisosteren*" (Adsorptions*druck*isosteren) betrachtet werden, welche die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei konstanter adsorbierter Menge angeben.

Zwischen den verschiedenen Darstellungsarten bestehen eine Reihe von Zusammenhängen, die hier kurz angegeben seien.

Zwischen Dichteisotherme $\mathfrak{a}_T(n)$, Isopykne $\mathfrak{a}_n(T)$ und Dichteisostere $n_{\mathfrak{a}}(T)$ gilt der differentielle Zusammenhang:

$$\frac{d n_{\mathfrak{a}}}{d T} = -\frac{d \mathfrak{a}_n}{d T} \Big/ \frac{d \mathfrak{a}_T}{d n}. \qquad (13)$$

Ebenso gilt zwischen Druckisotherme $\mathfrak{a}_T(p)$, Isobare $\mathfrak{a}_p(T)$ und Druckisostere $p_{\mathfrak{a}}(T)$ der differentielle Zusammenhang:

$$\frac{d p_{\mathfrak{a}}}{d T} = -\frac{d \mathfrak{a}_p}{d T} \Big/ \frac{d \mathfrak{a}_T}{d p}. \qquad (14)$$

Es ist nämlich z. B. die totale Änderung $d\mathfrak{a}$ von $\mathfrak{a}$ bei einer Änderung von n in $n + dn$ und von T in $T + dT$:

$$d\mathfrak{a} = \left(\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial n}\right)_T dn + \left(\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial T}\right)_n dT.$$

Für konstantes $\mathfrak{a}$, d. h. $d\mathfrak{a} = 0$, folgt:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial T}\right)_n \Big/ \left(\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial n}\right)_T$$

oder in der oben benutzten Schreibweise:

$$\frac{d n_{\mathfrak{a}}}{d T} = -\frac{d \mathfrak{a}_n}{d T} \Big/ \frac{d \mathfrak{a}_T}{d n}.$$

Zwischen den beiden Arten von Adsorptionsisothermen (mit Moldichte bzw. Druck als Variable) gilt, wie ohne weiteres ersichtlich, der differentielle Zusammenhang:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,p} = \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}\left(\frac{\partial\,n}{\partial\,p}\right)_T, \tag{15}$$

wobei $\left(\frac{\partial\,n}{\partial\,p}\right)_T$ aus der thermischen Zustandsgleichung des Gases zu berechnen ist. Für ideale Gase ist

$$p = n \cdot RT;$$

also

$$\left(\frac{\partial\,n}{\partial\,p}\right)_T = \frac{1}{RT},$$

so daß dann wird:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,p} = \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}\,\frac{1}{RT}. \tag{15 a}$$

D. h. das Verhältnis der Neigungen eines zur selben Temperatur gehörigen Paares der beiden Arten von Adsorptionsisothermen ist längs der ganzen Isothermen konstant gleich $1/RT$. Es ist aber von der Temperatur abhängig, d. h. für zu verschiedenen Temperaturen gehörige Isothermenpaare verschieden.

Wir geben noch die differentiellen Zusammenhänge zwischen Adsorptionsisopykne und Adsorptionsisobare an. Sie enthalten die Neigungen der Adsorptionsisothermen und die Zustandsgleichung; es gilt:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_p}{d\,T} = \frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} + \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}\left(\frac{\partial\,n}{\partial\,T}\right)_p \tag{16}$$

oder:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} = \frac{d\,\mathfrak{a}_p}{d\,T} + \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,p}\left(\frac{\partial\,p}{\partial\,T}\right)_n. \tag{16a}$$

Für ideale Gase wird dies nach der Zustandsgleichung:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_p}{d\,T} = \frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} + \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}\left(-\frac{n}{RT}\right) \tag{17}$$

oder:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} = \frac{d\,\mathfrak{a}_p}{d\,T} + \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,p}\,\frac{p}{T}. \tag{17a}$$

Um z. B. die Gleichung (16) abzuleiten, nehme man bei konstantem p eine Änderung von T in $T + dT$ vor. Dann wird die Änderung von $\mathfrak{a}$ in $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ mit Hilfe der Adsorptionsisobare ausgedrückt zu:

$$d\mathfrak{a} = \frac{d\mathfrak{a}_p}{dT}\, dT. \tag{16'}$$

Andererseits läßt sich $d\mathfrak{a}$ durch die Änderung der Variablen T und n ausdrücken zu:

$$d\mathfrak{a} = \frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}\, dT + \frac{d\mathfrak{a}_T}{dn}\, dn. \tag{16''}$$

Nun sind aber, da p konstant sein soll, dT und dn nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt nach der Zustandsgleichung:

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p dT.$$

Setzt man dies in (16″) und alsdann (16″) in (16′) ein, so ergibt sich die oben angegebene Gleichung (16). Analog ist die Gleichung (16a) abzuleiten.

Schließlich gelten zwischen den beiden Arten von Adsorptionsisosteren die differentiellen Zusammenhänge:

$$\frac{dp_\mathfrak{a}}{dT} = \frac{dn_\mathfrak{a}}{dT}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n \tag{18}$$

oder:

$$\frac{dn_\mathfrak{a}}{dT} = \frac{dp_\mathfrak{a}}{dT}\left(\frac{n}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p. \tag{18a}$$

Sie sind in analoger Weise abzuleiten wie die Gleichungen (16) und (16a). Für ideale Gase wird:

$$\frac{dp_\mathfrak{a}}{dT} = \frac{dn_\mathfrak{a}}{dT} RT + nR \tag{19}$$

oder:

$$\frac{dn_\mathfrak{a}}{dT} = \frac{dp_\mathfrak{a}}{dT}\frac{1}{RT} - \frac{p}{RT^2}. \tag{19a}$$

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse geben wir als Beispiel eine graphische Darstellung der thermischen Adsorptionsgleichung, wie sie sich aus Messungen von Titoff[1]) über die Adsorption von Stickstoff bzw. von Ammoniak an Kokosnußkohle ergibt. Da hier die Oberfläche des Adsorbens unbekannt ist, kann nur die adsorbierte Menge a, gemessen in Anzahl Mole pro g Kohle, angegeben werden.

---

[1]) A. Titoff, Zs. f. phys. Chem. 74, 641. 1910.

Die Fig. 1 und 2 stellen Adsorptions-dichte-isothermen dar, wie sie sich aus den TITOFFschen Messungen ergeben. (Nach Umrechnung des Druckes in die Moldichte und der adsorbierten Menge in Anzahl Mole pro g Kohle.) Man ersieht aus den Figuren zunächst, daß die *adsorbierte Menge stets positiv* ist. Sie nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsender Dichte zu. Und zwar steigen jeweils die Isothermen anfangs nahezu geradlinig[1]) an, d. h. die adsorbierte Menge wächst hier nahe proportional mit der Dichte. Mit zunehmender Dichte krümmen sich die Isothermen gegen die Abszissenachse[2]), ohne indessen — in dem gemessenen Dichtebereich — einen konstanten Endwert zu erreichen. Bei dem viel stärker adsorbierbaren Ammoniak (vgl. den Maßstab der Fig. 1 und 2!) ist bei den tiefsten gemessenen Temperaturen jedoch bei größeren Dichten nur noch ein schwacher Anstieg vorhanden. Man entnimmt den Figuren weiter, daß bei ein und demselben Gas der Anstieg der Isothermen um so steiler ist, je tiefer die Temperatur ist.

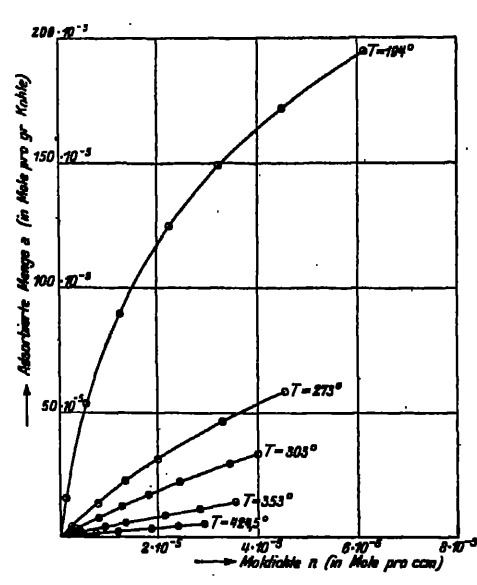


Fig. 1. Adsorptions-dichte-isothermen. N_2 an Kokosnußkohle (TITOFF).

[1]) Die bei den kleinsten Dichten gemessenen adsorbierten Mengen sind in der Fig. 1 nicht eingezeichnet, da die Punkte zu nahe zusammenfallen würden. Sie lassen noch deutlicher den anfangs linearen Anstieg erkennen. Dieser ist übrigens neuerdings nachgewiesen durch Untersuchungen über die Adsorption von CO_2, CO, N_2, O_2 an Holzkohle bei sehr kleinen Drucken und Zimmertemperatur von H. ROWE, Phil. Mag. (7) *1*, 109. 1926.

[2]) Es ist unseres Wissens nur eine einzige Beobachtung vorhanden, welche eine Krümmung im umgekehrten Sinne ergeben hat: N_2 an Holzkohle bei kleinen Drucken (H. ROWE, l. c. Anm. 1). Wir lassen es hier dahingestellt, ob diese Krümmung reell ist.

Wir wollen hier nicht versuchen, einen analytischen Ausdruck für die Isothermen zu finden. Vielfach benutzt man zur Darstellung des Isothermenverlaufes eine Interpolationsformel[1]) der Form:

$$a = b \cdot n^{\alpha},$$

wo b und α zwei von der Natur des Gases und des Adsorbens sowie von der Temperatur abhängige Konstanten sein sollen[2]). Man findet gewöhnlich angegeben, daß der Exponent etwa zwischen 1 und $\frac{1}{8}$ liege. Daß diese Formel indessen nur in einem mittleren Dichtebereich den Verlauf der Isothermen wiederzugeben vermag, erhellt daraus, daß für $\alpha = 1$ die Isothermen gerade Linien wären, für $\alpha < 1$ jedoch die Isothermen nicht mit endlicher, sondern mit unendlicher Tangente vom Nullpunkt ausgehen würden. Will man also die Isothermen in ihrem ganzen Verlauf durch die obige Formel darstellen, so muß man den Exponenten der Formel als mit der Dichte variabel annehmen[3]), womit natürlich die Bedeutung des

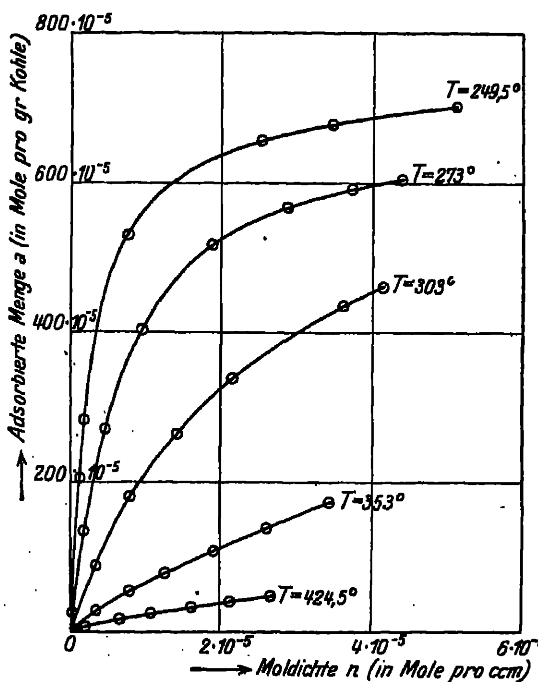


Fig. 2. Adsorptions-dichte-isothermen. NH_3 an Kokosnußkohle (TITOFF).

1) Diese Formel wurde wohl zuerst von W. OSTWALD aufgestellt, der aber bereits feststellte, daß sie den Beobachtungen nicht gerecht wird.

2) Für diese Temperaturabhängigkeiten hat FREUNDLICH Interpolationsformeln angegeben. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 159ff. Leipzig 1922.

3) Man erkennt das auch deutlich, wenn man $\log a$ als Funktion von $\log n$ aufträgt; man sollte alsdann nach der Formel gerade Linien erhalten, deren Neigung durch α gegeben ist. Man erhält aber deutlich gekrümmte Kurven.

Ansatzes vollkommen verschwindet. Zudem gibt die Formel auch in vielen Fällen, wie z. B. in dem hier gewählten zweiten Beispiel des Ammoniaks, wenn man die Werte der Konstanten dem Verlauf der Isothermen im mittleren Dichtegebiet anpaßt, den Verlauf für höhere Dichten nicht wieder. Dort wächst dann die adsorbierte Menge schwächer an, als es sich nach der Formel berechnet. Der

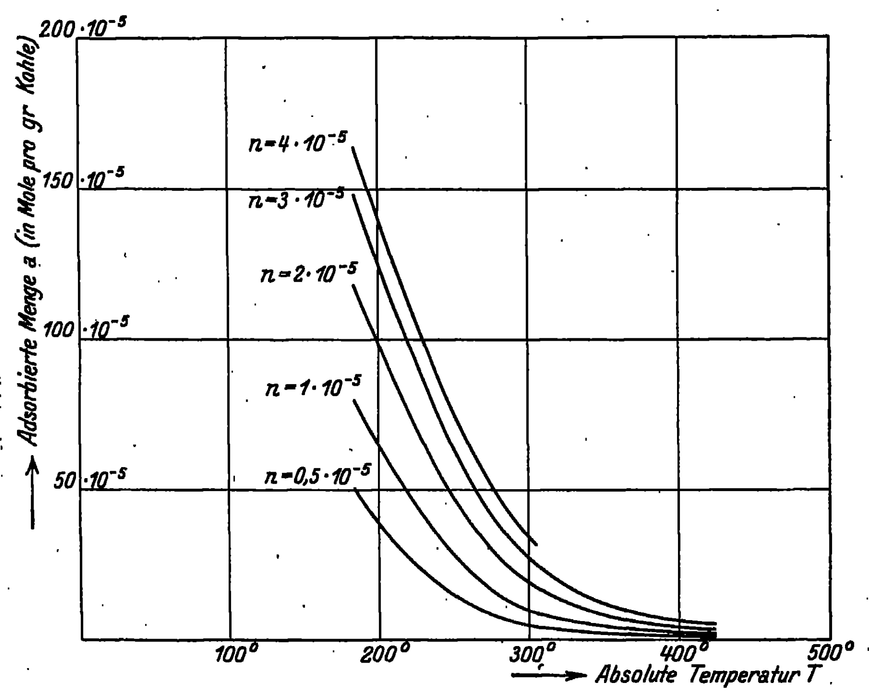


Fig. 3. Adsorptionsisopyknen. N_2 an Kokosnußkohle (Titoff).

obige Ansatz stellt also lediglich für ein mittleres Dichtegebiet eine brauchbare Interpolationsformel dar und bringt dafür nicht mehr zum Ausdruck, als daß dort die adsorbierte Menge mehr oder weniger schwächer als linear mit der Dichte anwächst. Die Grenzfälle, kleine adsorbierte Mengen einerseits und große adsorbierte Mengen andererseits, vermag er nicht zu umfassen. Da gerade diese Grenzfälle für theoretische Überlegungen von besonderer Bedeutung sind, muß die

Zugrundelegung jenes Ansatzes für theoretische Überlegungen schwerwiegenden Bedenken begegnen.

Die Fig. 3 stellt die entsprechenden Adsorptionsisopyknen für Stickstoff dar[1]). Man entnimmt aus ihr u. a., wie stark bei kon-

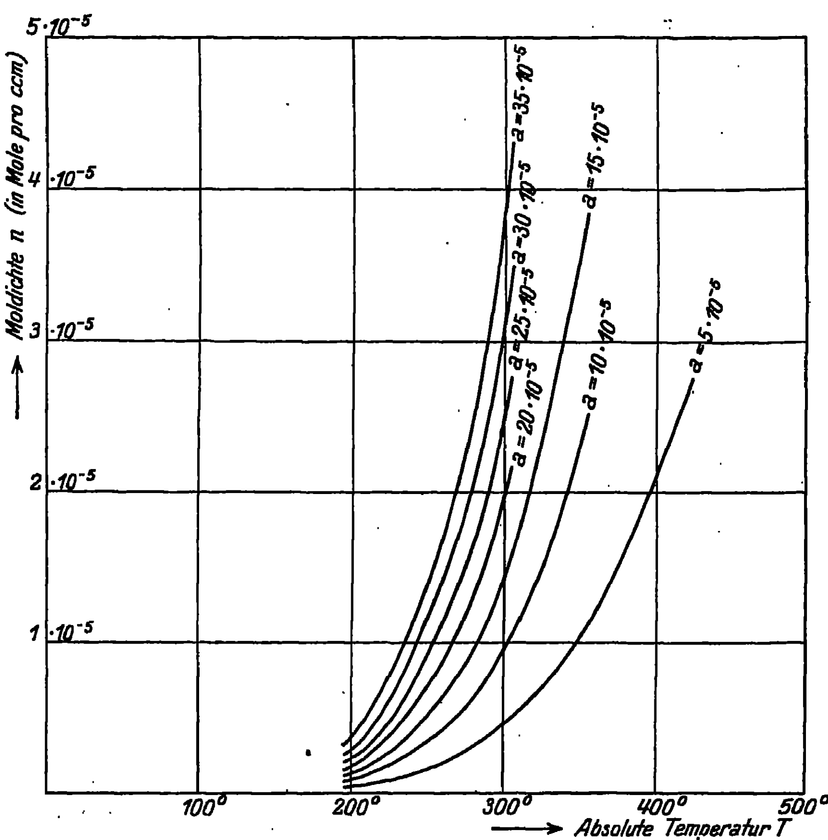


Fig. 4. Adsorptions-dichte-isosteren. N_2 an Kokosnußkohle (Titoff).

stant gehaltener Dichte die adsorbierte Menge mit steigender Temperatur abnimmt.

Fig. 4 schließlich stellt die Adsorptionsisosteren (Dichteisosteren) für Stickstoff dar[1]). Sie zeigt u. a., wie stark man die Dichte er-

[1]) Gewonnen aus der Isothermendarstellung durch Interpolation.

höhen muß, um bei wachsender Temperatur die adsorbierte Menge konstant zu halten.

Ein ähnliches Bild wie bei den hier gegebenen Beispielen wiederholt sich für alle Gase, wobei natürlich im quantitativen Verlauf vom Gas und vom Adsorbens bedingte Unterschiede sich ergeben. Hierauf gehen wir ein, wenn wir molekulartheoretische Überlegungen über die Adsorption anstellen.

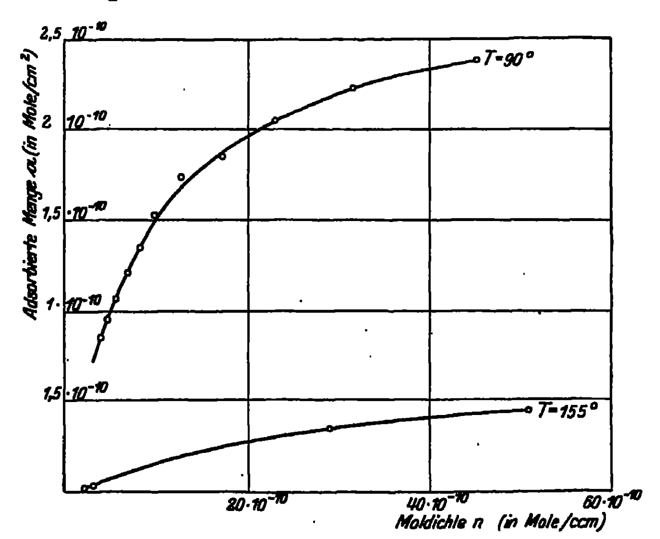


Fig. 5. Adsorptionsdichte-isothermen. N_2 an Glimmer (LANGMUIR).

Die hier angeführten Beispiele bezogen sich auf Fälle, in welchen die Oberfläche des Adsorbens unbekannt ist, so daß die Frage nach der pro cm² adsorbierten Menge offen bleibt. Wir haben sie deshalb vorangestellt, weil sie insbesondere eine gute Übersicht über die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur geben.

Von besonderem Interesse ist aber auch die Frage, wie groß die pro cm² adsorbierte Menge ist. Ein Bild hierfür geben die Versuche von LANGMUIR[1]) an ebenen Oberflächen von Glimmer und Glas. Wir wählen zur Veranschaulichung die Adsorption von Stickstoff an Glimmer. Fig. 5 stellt die hierfür bei $T = 90°$ und $T = 155°$ gemessenen Isothermen dar. Man erkennt auch hier die anfänglich

[1]) I. LANGMUIR, l. c. S. 4 unter [1]).

lineare Zunahme der adsorbierten Menge mit der Dichte und einen der Adsorption an Kokosnußkohle ganz ähnlichen Verlauf. Die größte pro cm² (bei 90° abs.) gemessene adsorbierte Menge beträgt etwa $2{,}3 \cdot 10^{-10}$ Mole/cm² oder $1{,}4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm².

§ 2. Die energetische Adsorptionsgleichung. Adsorptionsenergie und Adsorptionswärmen.

Untersucht man allein die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von Dichte und Temperatur, so hat man damit noch nicht alles bestimmt, was sich bei der Adsorption beobachten läßt. Es wurde ja eingangs erwähnt, daß die Adsorption unter Wärmeentwicklung verläuft. Die Messung der bei der Adsorption freiwerdenden Wärmemengen gestattet nun die „*Adsorptionsenergie*" zu bestimmen.

Wir definieren zunächst, was wir unter Adsorptionsenergie verstehen wollen.

Haben wir einerseits bei einer Temperatur T eine gegebene Menge Adsorbens mit der Oberfläche O frei von Gas (im Vakuum) und eine Gasmenge von der Moldichte n im Volumen V, das wir uns aus einem größeren Gasvolumen derselben Dichte herausgeschnitten denken, so besitzen diese insgesamt eine Energie

$$U_I = U_{\text{Adsorbens}} + U_{\text{Gas}}, \tag{20}$$

wobei die Energie des Gases dem Volumen proportional ist:

$$U_{\text{Gas}} = u_{\text{Gas}} \cdot V.$$

Haben wir andererseits bei derselben Temperatur dieselbe Menge Adsorbens mit derselben Oberfläche O, aber jetzt in einer Gasmenge, wo in größerem Abstande von der Oberfläche dieselbe Moldichte n herrscht, vom selben Volumen V (das Volumen bis unmittelbar an die Oberfläche gerechnet), so ist an dem Adsorbens eine Menge A Gas adsorbiert; die gesamte Gasmenge, die im ersten Falle nV betrug, beträgt jetzt also:

$$N = nV + A,$$

oder, wenn wir $A = \mathfrak{a} \cdot O$ setzen:

$$N = nV + \mathfrak{a} \cdot O.$$

Die Energie U_{II} wird sich jetzt von der Energie U_I unterscheiden. Der Unterschied wird der Größe der Oberfläche proportional sein. Wir schreiben deshalb:

$$U_{II} = U_{\text{Adsorbens}} + U_{\text{Gas}} + \mathfrak{u} \cdot O\,, \tag{20a}$$

wo $\mathfrak{u}$ den pro cm^2 im zweiten Falle vorhandenen Energieüberschuß bedeutet. Diesen pro cm^2 Oberfläche gerechneten Überschuß nennen wir die (pro cm^2 gerechnete) „*Adsorptionsenergie*". Sie ist von der Größe des Gasvolumens und der Größe der adsorbierenden Oberfläche unabhängig. Ist die Oberfläche unbekannt, so kann die Adsorptionsenergie statt auf 1 cm^2 auf 1 g Adsorbens bezogen werden.

Für gewöhnlich rechnet man mit der *Adsorptionsenergie pro Mol*, d. h. man teilt diese pro cm^2 gerechnete Adsorptionsenergie gleichmäßig auf die pro cm^2 adsorbierten $\mathfrak{a}$ Mole auf; wir bezeichnen diese Adsorptionsenergie mit $\bar{\mathfrak{u}}$:

$$\bar{\mathfrak{u}} = \frac{\mathfrak{u}}{\mathfrak{a}};\quad \text{erg/Mol} \quad \text{oder cal/Mol.} \tag{21}$$

Sie stellt den auf ein adsorbiertes Mol entfallenden Energieüberschuß dar. Um sie angeben zu können, ist die Kenntnis der Größe der Oberfläche nicht erforderlich.

Diese Adsorptionsenergie wird im allgemeinen von der adsorbierten Menge und der Temperatur abhängen. Die Gleichung der Form

$$\bar{\mathfrak{u}} = \bar{\mathfrak{u}}(\mathfrak{a}, T), \tag{22}$$

welche diese Abhängigkeit ausdrückt, nennen wir die „*energetische Adsorptionsgleichung*".

Der prinzipiell einfachste Weg, diese Gleichung experimentell zu bestimmen, besteht darin, daß man bei verschiedenen Temperaturen Gas *ohne äußere Arbeitsleistung* adsorbieren läßt und es so einrichtet, daß man zu verschiedenen Werten für die adsorbierte Menge gelangt. Mißt man die dabei auftretenden Wärmetönungen, so geben diese, da keine äußere Arbeit geleistet wird, direkt den Unterschied der Energie vor und nach der Adsorption an. Da man die Energien der die Volumina vor und nach der Adsorption erfüllenden Gasmenge (bis auf eine Konstante) kennt, so kann man ohne weiteres die Adsorptionsenergie (bis auf dieselbe Konstante) angeben.

Hat man anfangs das Adsorbens im Vakuum in einem Volumen V_1 und eine Gasmenge N in einem Volumen V_2 mit der Moldichte n_2,

setzt jetzt (etwa durch Öffnen eines Hahnes) die beiden Volumina in Verbindung und mißt die nach Eintreten des Gleichgewichts bei Erreichung der Anfangstemperatur insgesamt aufgetretene Wärmetönung Q (positiv gerechnet, wenn Wärme abgegeben wird), so ist:

$$Q = N\bar{u}_2 - \{(N - A)\bar{u} + A\,\mathfrak{u}\}, \tag{23}$$

wo $\bar{u}_2$ die Energie im Gas pro Mol vorher, $\bar{u}$ diese Energie nachher und A die adsorbierte Menge bedeutet.

Kann das *Gas als ideal angesehen* werden, so ist $\bar{u} = \bar{u}_2$, da die Energie eines idealen Gases von der Dichte unabhängig ist[1]), und es bleibt:

$$Q = A[\bar{u} - \mathfrak{u}],$$

woraus:

$$\bar{u} - \mathfrak{u} = \frac{Q}{A}. \tag{24}$$

Diese Größe $\bar{u} - \mathfrak{u}$ stellt die Differenz zwischen der Energie eines freien Mols und den auf ein adsorbiertes Mol entfallenden Energieüberschuß dar. Ist Q positiv, d. h. verläuft die Adsorption unter Wärmeentwicklung, so ist auch $\bar{u} - \mathfrak{u}$ positiv.

Die pro cm² Oberfläche entwickelte Wärmemenge Q/O nennen wir die *„irreversible integrale Adsorptionswärme“* (bezogen auf 1 cm² Oberfläche) und bezeichnen sie mit $\mathfrak{q}$:

$$\mathfrak{q} = \frac{Q}{O} = \mathfrak{a}(\bar{u} - \mathfrak{u}) \text{ erg/cm}^2 \quad \text{oder} \quad \text{cal/cm}^2. \tag{25}$$

Sie stellt die Wärmemenge dar, die pro cm² Oberfläche entwickelt wird, wenn ohne Leistung äußerer Arbeit von der freien Oberfläche pro cm² $\mathfrak{a}$ Mole adsorbiert werden[1]). Für ein ideales Gas ist weiter:

$$\bar{u} = c_v T + \bar{u}_0 \text{ (kalorische Zustandsgleichung)},$$

---

[1]) Ist das Gas nicht ideal, d. h. $\bar{u}$ von der Dichte abhängig, dann kann der Unterschied $\bar{u}_2 - \bar{u}$ aus der kalorischen Zustandsgleichung berechnet werden. Wir bezeichnen auch dann die Größe:

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{a}(\bar{u} - \mathfrak{u})$$

als die irreversible integrale Adsorptionswärme. Um sie aus der gemessenen Wärmetönung Q zu berechnen, hat man von Q den Betrag $N(\bar{u}_2 - \bar{u})$ zu subtrahieren, der der Gesamtmenge N des Gases proportional ist, und den dann übrig bleibenden Betrag durch die Größe der Oberfläche zu dividieren:

$$\mathfrak{q} = \frac{Q - N(\bar{u}_2 - \bar{u})}{O} = \mathfrak{a}(\bar{u} - \mathfrak{u}).$$

wo c_v die spezifische Wärme eines Mols bei konstantem Volumen und $\bar{u}_0$ eine Konstante ist, so daß wir hier für (25) auch schreiben können:

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{a}\,[c_v T - (\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}_0)]. \tag{25a}$$

Fragen wir nicht nach der Wärmemenge, die frei wird, wenn von der freien Oberfläche pro cm² $\mathfrak{a}$ Mole adsorbiert werden, sondern nach der Wärmemenge, die pro cm² frei wird, wenn von einer schon mit $\mathfrak{a}$ Molen besetzten Oberfläche weitere $d\mathfrak{a}$ Mole bei konstanter Temperatur und ohne äußere Arbeitsleistung adsorbiert werden, so wird diese:

$$d\mathfrak{q} = \left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T d\mathfrak{a}.$$

Die pro cm² und pro Mol Zuwachs von $\mathfrak{a}$ gerechnete Wärmemenge nennen wir die „*irreversible differentiale Adsorptionswärme*“ und bezeichnen sie mit q_d. Diese wird:

$$q_d = \left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T = (\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}) + \mathfrak{a}\left[\frac{\partial(\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}})}{\partial \mathfrak{a}}\right]_T \text{ erg/Mol oder cal/Mol;} \tag{26}$$

oder für ein ideales Gas, wo $\bar{u}$ nur von T abhängt:

$$q_d = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}. \tag{26a}$$

Die differentiale Adsorptionswärme wird also im allgemeinen auch für ein ideales Gas von $\mathfrak{a}$ und T abhängen. Nur wenn $\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ von $\mathfrak{a}$ unabhängig, d. h. $\mathfrak{q}$ dem $\mathfrak{a}$ proportional ist, ist auch q_d von $\mathfrak{a}$ unabhängig.

Ist die Größe der Oberfläche unbekannt, so kann die integrale Adsorptionswärme nur pro g Adsorbens angegeben werden: wir bezeichnen sie dann mit q. Es ist:

$$q = \mathfrak{q}\,\Omega = a\,(\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}),\ \text{erg/g Adsorbens oder cal/g Adsorbens,} \tag{26b}$$

wo Ω die (unbekannte) Oberfläche von 1 g Adsorbens ist und $a = \mathfrak{a} \cdot \Omega$ die von 1 g adsorbierte Menge bedeutet.

Für die differentiale Adsorptionswärme gilt:

$$q_d = \left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T. \tag{26c}$$

Sie kann also ohne Kenntnis der Oberfläche angegeben werden.

Geht der Adsorptionsvorgang nicht ohne Leistung äußerer Arbeit oder nicht bei konstanter Temperatur vor sich, so lassen sich die

dabei auftretenden Wärmetönungen in allen Fällen auf die Adsorptionsenergie und damit auf die hier eingeführten Adsorptionswärmen zurückführen, wenn noch die thermische Adsorptionsgleichung bekannt ist. Je nach den Bedingungen kann man dann verschiedene Adsorptionswärmen einführen, etwa in dem Sinne, wie das FREUNDLICH[1]) getan hat. Dabei setzen wir im folgenden stets voraus, daß das *Gas* als *ideal* betrachtet werden kann. Die Verallgemeinerung auf den Fall nichtidealer Gase bietet keine Schwierigkeit.

Wir definieren zunächst eine (reversible) „*isotherme*" *Adsorptionswärme* und verstehen darunter diejenige Wärmemenge, die *frei* wird, wenn bei konstanter Temperatur die pro cm² adsorbierte Menge um den unendlich kleinen Betrag $d\alpha$ vermehrt wird, dividiert durch diese Vermehrung $d\alpha$[2]). Diese Vermehrung kann — bei unveränderter Molzahl — nur hervorgerufen werden durch eine Änderung (Verminderung) des Volumens V um dV. Es wird also nicht nur die Energie des Systems geändert, sondern auch eine Arbeit am System geleistet, die wir ΔW nennen wollen. Ist dU die Energieänderung des Systems und ΔQ die *frei*werdende Wärme, so gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta Q = -dU + \Delta W. \tag{27}$$

Diese Wärmemenge haben wir durch die Änderung $d\alpha$ auszudrücken. Durch $d\alpha$ ist bei gegebenen Ausgangszustand die Änderung des Systems vollständig charakterisiert. Die Energie des Systems schreiben wir entsprechend (20a):

$$U = U_{\text{Adsorbens}} + Vn\bar{u} + O\alpha\bar{\mathrm{u}}, \tag{28}$$

wo $\bar{u}$ die Energie eines Mols im Gasraum und $\bar{\mathrm{u}}$ den auf ein adsorbiertes Mol entfallenden Energieüberschuß bedeutet.

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 181. 1922. FREUNDLICH führt eine „isostere" und eine „isobare" Adsorptionswärme ein unter gewissen Voraussetzungen über den Verlauf der thermischen Adsorptionsgleichung. Wegen dieser Voraussetzungen ist die Bedeutung der dort eingeführten Größen nicht ganz deutlich ersichtlich. Wir definieren hier so, daß die Definitionen von solchen Voraussetzungen unabhängig sind. Die von uns eingeführten Adsorptionswärmen sind deshalb mit den FREUNDLICHschen nicht identisch.

[2]) Abzüglich eines Betrages, der einer vom Volumen des Gases abhängigen Arbeitsleistung entspricht. Siehe weiter unten.

Die Energieänderung wird für ein ideales Gas:

$$dU = dU_{\text{Adsorbens}} + d(nV)\bar{u} + O\,d\mathfrak{a}\left[\bar{\mathfrak{u}} + \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right],$$

da T konstant ist und $\bar{u}$ für ein ideales Gas von n unabhängig ist. Da die Gesamtzahl aller vorhandenen Mole konstant bleibt:

$$nV + \mathfrak{a}O = N, \tag{29}$$

so ist:

$$d(nV) = -O\,d\mathfrak{a}.$$

Also wird:

$$dU = O\,d\mathfrak{a}\left[\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u} + \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right], \tag{29a}$$

wobei wir noch $dU_{\text{Adsorbens}} = 0$ gesetzt haben, indem wir das Adsorbens als inkompressibel betrachten.

Weiter wird die am System geleistete Arbeit:

$$\varDelta W = -p\,dV. \tag{30}$$

Nach (29) wird nun:

$$dV = -\frac{O\,d\mathfrak{a}}{n} - \frac{V\,dn}{n},$$

und also erhalten wir für die geleistete Arbeit:

$$\varDelta W = p\frac{O\,d\mathfrak{a}}{n} + p\frac{V\,dn}{n};$$

oder unter Benutzung der thermischen Zustandsgleichung $p = nRT$ des idealen Gases:

$$\varDelta W = RTO\,d\mathfrak{a} + RTV\,dn. \tag{30a}$$

Der zweite Anteil ist dem Volumen des Gases proportional, also für den Adsorptionsvorgang nicht charakteristisch. Wir bringen ihn deshalb in Abrechnung. So bleibt als für den Adsorptionsvorgang charakteristische Wärmemenge $\varDelta Q'$ nach (27) und (30a) übrig:

$$\varDelta Q' = \varDelta Q - RTV\,dn = -dU + RTO\,d\mathfrak{a}$$

oder nach (29a):

$$\varDelta Q' = -O\,d\mathfrak{a}\left(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u} + \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}} - RT\right).$$

Die isotherme Adsorptionswärme ist die pro cm² entwickelte Wärmemenge $\varDelta Q'/O$, dividiert durch den Zuwachs $d\mathfrak{a}$, also:

$$q_{\text{isotherm}} = \frac{\varDelta Q'}{O\,d\mathfrak{a}} = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}} + RT \quad \text{erg/Mol oder cal/Mol} \tag{31}$$

oder nach (26a):

$$q_{\text{isotherm}} = q_d + RT. \qquad (31\text{a})$$

Wir definieren weiter eine „*isostere*“ *Adsorptionswärme*. Wir verstehen darunter diejenige Wärmemenge, die bei konstanter adsorbierter Menge pro Mol Adsorbiertes *zugeführt* werden muß, um die Temperatur um dT zu erhöhen, dividiert durch die Temperaturzunahme dT. In Abzug zu bringen ist natürlich diejenige Wärmemenge, die nur zur Temperaturerhöhung des Gases und des Adsorbens dient, sowie die Wärmemenge, welche zu der dem Volumen des Gases proportionalen äußeren Arbeitsleistung verbraucht wird, die der Ausdehnung des Gases entspricht. Die isostere Adsorptionswärme hat den Charakter einer spezifischen Wärme. Sie wird (für ein ideales Gas):

$$q_{\text{isoster}} = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \frac{\text{erg}}{\text{Mol}} / \text{Grad} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{cal}}{\text{Mol}} / \text{Grad}. \qquad (32)$$

Wir können sie als die spezifische Wärme eines adsorbierten Mols ansehen. Ist die energetische Adsorptionsgleichung bekannt, so ist auch die isostere Adsorptionswärme gegeben.

Die Ableitung dieser Gleichung ergibt sich in folgender Weise: Die Änderung des Systems ist charakterisiert durch dT, $da = 0$. Da a konstant bleibt, so sind nach (29) die Änderungen von Volumen und Dichte miteinander verknüpft durch die Gleichung:

$$d(nV) = 0,$$

d. h. es bleibt auch die Menge nicht adsorbiertes Gas konstant. Die Änderung der Energie des Systems bei einer Temperaturänderung dT wird also für ein ideales Gas, wo $\frac{\partial u}{\partial n} = 0$ ist, nach (28):

$$dU = dU_{\text{Adsorbens}} + nV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_n dT + aO\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a dT.$$

Die geleistete Arbeit wird:

$$\Delta W = -p\,dV.$$

Dabei gilt für dV:

$$dV = -V\frac{dn}{n} = -\frac{V}{n}\frac{dn_a}{dT}dT.$$

Benutzt man noch die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases, so wird:

$$\Delta W = VRT\frac{dn_a}{dT}dT,$$

also wie natürlich proportional dem Volumen des Gases. Die insgesamt *zugeführte* Wärme ΔQ wird:

$$\Delta Q = dU - \Delta W.$$

Zieht man die Anteile $dU_{\text{Adsorbens}}$, $nV\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_n dT$, welche lediglich zur Erwärmung des Adsorbens bzw. des Gases dienen[1]), sowie den Anteil ΔW, welcher zur äußeren Arbeitsleistung verbraucht wird, ab, so bleibt übrig:

$$\Delta Q' = \mathfrak{a}\, O \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} d T$$

oder pro Mol Adsorbiertes und pro Grad Temperatur gerechnet:

$$q_{\text{isoster}} = \frac{\Delta Q'}{\mathfrak{a}\, O}\,\frac{1}{d T} = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}}.$$

Weiter definieren wir eine „*isopyknische*“ *Adsorptionswärme.* Wir verstehen darunter diejenige Wärmemenge, die pro cm^2 Oberfläche *frei* wird, wenn bei konstanter Dichte des Gases die pro cm^2 adsorbierte Menge um den unendlich kleinen Betrag $d\mathfrak{a}$ vermehrt wird, dividiert durch die Vermehrung $d\mathfrak{a}$. Da durch die thermische Adsorptionsgleichung allgemein zusammengehörige Änderungen von n, $\mathfrak{a}$, T miteinander verknüpft sind, so ist eine Änderung von $\mathfrak{a}$ bei konstantem n nur bei einer gleichzeitigen, durch die thermische Adsorptionsgleichung gegebenen Änderung von T um dT möglich; es ist:

$$d T = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{a}}\right)_n d\mathfrak{a} = \frac{1}{\dfrac{d\mathfrak{a}_n}{d T}}\, d\mathfrak{a}. \tag{33}$$

Da $\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}$ negativ[2]) ist, so wird also zu einer Vermehrung der adsorbierten Menge bei konstanter Dichte eine Abkühlung gehören. Entsprechend dieser Temperaturänderung wird nicht nur dem Adsorptionsvorgang eine Wärmetönung entsprechen, sondern auch der Tatsache, daß das gesamte Gasvolumen und das Adsorbens abgekühlt werden muß. Die auftretende Wärmetönung wird also von der Größe des am Adsorptionsgleichgewicht beteiligten Gasvolumens und der Menge des Adsorbens abhängig sein. Bringt man die entsprechenden Wärmemengen in Abzug, so bleibt eine für den Adsorptionsvorgang charakteristische Wärmetönung übrig, die der Oberfläche proportional ist und die wir pro cm^2 Oberfläche und pro Mol Zuwachs von $\mathfrak{a}$ gerechnet die isopyknische Adsorptionswärme nennen.

---

[1]) Das Adsorbens wird wieder als inkompressibel betrachtet.

[2]) Die folgenden Überlegungen sind hiervon natürlich unabhängig.

Sie berechnet sich in folgender Weise: Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt wieder die Gleichung:

$$\Delta Q = -dU + \Delta W.$$

Die Änderung des Systems ist charakterisiert durch die Änderung von $\mathfrak{a}$ um $d\mathfrak{a}$ und durch $dn = 0$. Durch $d\mathfrak{a}$ ist dU und ΔW auszudrücken. Für die Berechnung von ΔW müssen wir die Volumänderung kennen. Sie ist dadurch bestimmt, daß die Dichte n sowie die Gesamtzahl aller vorhandenen Mole N konstant bleibt; nach (29) gilt also:

$$dV = -\frac{O\,d\mathfrak{a}}{n}.$$

Jetzt können wir dU und ΔW durch $d\mathfrak{a}$ allein ausdrücken. Es wird:

$$dU = dU_{\text{Adsorbens}} + d(nV)\,\bar{u} + nV\,d\bar{u} + O\,\mathfrak{a}\,d\bar{\mathfrak{u}} + O\,d\mathfrak{a}\,\bar{\mathfrak{u}}$$

$$= dU_{\text{Adsorbens}} + O\,d\mathfrak{a}(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}) + nV\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_n dT + O\,\mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T d\mathfrak{a} + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} dT\right]$$

oder nach (33):

$$dU = dU_{\text{Adsorbens}} + O\,d\mathfrak{a}(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}) + nV\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_n dT + O\,\mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} \frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}}\right] d\mathfrak{a} \qquad (34)$$

und

$$\Delta W = -p\,dV = \frac{p}{n} O\,d\mathfrak{a}.$$

Die geleistete Arbeit ist also von der Größe des Gasvolumens unabhängig. Sie wird der Anzahl Mole $d\mathfrak{a}$, die aus dem Gasvolumen entfernt und adsorbiert werden, proportional. Für ein ideales Gas wird dies:

$$\Delta W = R\,T\,O\,d\mathfrak{a}. \qquad (34\text{a})$$

Also ist die auftretende Wärmetönung nach (27), (34), (34a):

$$\Delta Q = -dU_{\text{Adsorbens}} - O\,d\mathfrak{a}\left\{(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}) + \mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} \frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}}\right] - RT\right\} - nV\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_n d$$

Das erste bzw. letzte Glied stellt die Anteile dar, welche von der Abkühlung des Adsorbens bzw. des Gasvolumens herrühren[1]); ziehen wir diese ab, so bleibt als Wärmetönung $\Delta Q'$, welche auf Rechnung des Adsorptionsvorganges zu setzen ist, übrig:

$$\Delta Q' = -O\,d\mathfrak{a}\left\{(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}) + \mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} \frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}}\right] - RT\right\}$$

und schließlich gemäß der Definition der isopyknischen Adsorptionswärme:

$$q_{\text{isopyknisch}} = \frac{\Delta Q'}{O\,d\mathfrak{a}}.$$

---

[1]) Das Adsorbens wird wieder als inkompressibel betrachtet.

Es ergibt sich also:

Die isopyknische Adsorptionswärme wird:

$$q_{\text{isopyknisch}} = -\left\{(\mathfrak{\bar{u}} - \bar{u}) + \mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{\bar{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T + \left(\frac{\partial \mathfrak{\bar{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} \frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}}\right]\right\} + RT \text{ erg/Mol oder cal/Mol.} \quad (35)$$

Sie läßt sich also bei Kenntnis der energetischen Adsorptionsgleichung und der Adsorptionsisopykne $\left(\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}\right)$ berechnen.

Die isopyknische Adsorptionswärme kann als aus vier Teilen bestehend angesehen werden. Einem ersten Anteil $-(\mathfrak{\bar{u}} - \bar{u})$, der davon herrührt, daß bei Vermehrung der adsorbierten Menge der Energieüberschuß proportional der adsorbierten Menge zunimmt; einem zweiten Anteil $-\mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{\bar{u}}}{\partial \mathfrak{a}}$, der davon herrührt, daß die Energie aller schon adsorbierten Mole sich bei Zufuhr weiterer $d\mathfrak{a}$ Mole ändert, da die auf ein adsorbiertes Mol entfallende Energie $\mathfrak{\bar{u}}$ von $\mathfrak{a}$ abhängt; einem dritten Anteil, der davon herrührt, daß mit einer Vermehrung der adsorbierten Menge bei konstanter Dichte eine Temperaturänderung verknüpft ist und die Energie $\mathfrak{\bar{u}}$ eines adsorbierten Mols von der Temperatur abhängt; und schließlich einem vierten Anteil RT, welcher der bei der Adsorption geleisteten äußeren Arbeit entspricht.

Die isopyknische Adsorptionswärme kann ohne Kenntnis der Größe der Oberfläche angegeben werden.

In ähnlicher Weise definieren wir schließlich eine „*isobare*“ *Adsorptionswärme*. Wir verstehen darunter diejenige Wärmemenge, die pro cm² Oberfläche *frei* wird, wenn bei konstantem Druck die pro cm² adsorbierte Menge um $d\mathfrak{a}$ vermehrt wird, dividiert durch die Vermehrung $d\mathfrak{a}$. Dabei ist, wie bei der isopyknischen Adsorptionswärme, in Abzug zu bringen diejenige Wärmemenge, welche lediglich der Abkühlung des Adsorbens und des Gases entspricht; ferner aber noch — im Gegensatz zu jenem Fall — ein Betrag, welcher einer äußeren Arbeitsleistung am Gase entspricht und vom Volumen des Gases abhängt. Denn eine Änderung der adsorbierten Menge bei konstantem Volumen würde eine Abnahme des Druckes bedingen. Diese Änderung, welche durch eine Änderung des Volumens

kompensiert werden muß, hängt aber von der Größe des Volumens ab, und damit ist dies auch für die äußere Arbeit der Fall[1]). Die isobare Adsorptionswärme wird:

$$q_{\text{isobar}} = -\left\{\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u} + \mathfrak{a}\left[\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} \frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_p}{dT}}\right]\right\} + RT \quad \begin{array}{l}\text{erg/Mol}\\ \text{oder cal/Mol,}\end{array} \qquad (36)$$

ganz analog der isopyknischen Adsorptionswärme. Es gelten ganz entsprechende Betrachtungen über die Zusammensetzung aus den vier verschiedenen Anteilen.

Auf Grund der abgeleiteten Ausdrücke für die verschiedenen Adsorptionswärmen ergeben sich ohne weiteres eine Reihe von Zusammenhängen zwischen diesen, die wir hier übersichtlich zusammenstellen. (Gültig für ideale Gase.)

Irreversible integrale Adsorptionswärme:

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{a}\,[\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}] \qquad \text{erg/cm}^2 \quad \text{oder} \quad \text{cal/cm}^2 \qquad (37)$$

$$q = \mathfrak{q} \cdot \Omega = a\,[\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}] \qquad \text{erg/g Adsorbens oder cal/g Ads.} \qquad (37\,\text{a})$$

Irreversible differentiale Adsorptionswärme:

$$q_d = \frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial \mathfrak{a}} = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}} \qquad (38)$$

$$= \frac{\partial q}{\partial a} = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - a\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial a} \qquad (38\,\text{a})$$

erg/Mol oder cal/Mol.

Isostere Adsorptionswärme:

$$q_{\text{isoster}} = \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial T}\right)_a \qquad \frac{\text{erg}}{\text{Mol}}/\text{Grad} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}/\text{Grad}. \qquad (39)$$

Isotherme Adsorptionswärme:

$$q_{\text{isotherm}} = q_d + RT \qquad \text{erg/Mol oder cal/Mol.} \qquad (40)$$

---

[1]) Die geleistete Arbeit wird für ein ideales Gas:

$$\Delta W = RTO\,d\mathfrak{a} - \frac{p}{T}V\frac{1}{\frac{d\mathfrak{a}_p}{dT}}d\mathfrak{a}.$$

Der zweite V proportionale Anteil ist in Abrechnung zu bringen.

Isopyknische Adsorptionswärme:

$$q_{\text{isopyknisch}} = q_d + RT - q_{\text{isoster}} \frac{\mathfrak{a}}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}} \tag{41}$$

$$= q_{\text{isotherm}} - q_{\text{isoster}} \frac{\mathfrak{a}}{\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT}} \tag{41a}$$

erg/Mol oder cal/Mol (statt $\mathfrak{a}$ kann auch a geschrieben werden).

Isobare Adsorptionswärme:

$$q_{\text{isobar}} = q_d + RT - q_{\text{isoster}} \frac{\mathfrak{a}}{\frac{d\mathfrak{a}_p}{dT}} \tag{42}$$

$$= q_{\text{isotherm}} - q_{\text{isoster}} \frac{\mathfrak{a}}{\frac{d\mathfrak{a}_p}{dT}} \tag{42a}$$

erg/Mol oder cal/Mol (statt $\mathfrak{a}$ kann auch a geschrieben werden).

Zur Veranschaulichung geben wir die Versuchsresultate für die Adsorptionswärmen wieder, wie sie von TITOFF[1]) für N_2 und NH_3 für verschiedene an Kokosnußkohle adsorbierte Mengen bei $T = 273°$ abs. erhalten wurden. TITOFF maß die Wärmetönungen $\Delta q'$, welche auftraten, wenn die adsorbierten Mengen um gewisse Beträge Δa vermehrt wurden. So erhielt er für verschiedene adsorbierte Mengen jeweils die Verhältnisse $\Delta q'/\Delta a$, welche nahe gleich den differentialen Adsorptionswärmen $q'_d = \frac{dq}{da}$ sind. Dabei ist allerdings folgendes zu bemerken: Die von TITOFF gemessenen Adsorptionswärmen sind nicht scharf definiert, da die Adsorption nicht ohne äußere Arbeitsleistung erfolgte, und ein In-Rechnung-setzen der äußeren Arbeitsleistung nicht möglich ist: Einmal, weil nicht festzustellen ist, wie groß diese äußere Arbeitsleistung war; dann aber auch, weil nicht bekannt ist, wieviel von der in Wärme umgesetzten Arbeit ins Kalorimeter gelangte. Wir können deshalb nur feststellen, daß die TITOFFschen Resultate für die differentialen Adsorptionswärmen um einen Betrag von der Größenordnung RT größer sein

[1]) A. TITOFF, Zs. f. phys. Chem. 74, 641. 1910. Neuere Messungen z. B. F. G. KEYES und M. J. MARSHALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 156. 1927.

können als die wahren Werte[1]). Wir bezeichnen deshalb die von TITOFF gemessenen Adsorptionswärmen mit einem beigefügten Strich, der andeuten soll, daß eine solche Unsicherheit besteht.

Die folgende Tabelle 1 gibt die von TITOFF für N_2 bzw. für NH_3 gefundenen Werte der Verhältnisse $q'_i = \Delta q'/\Delta a$ in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge, sowie die sich daraus durch Summation ergebenden integralen Adsorptionswärmen $q' = \Sigma \Delta q'$, und die Größe $q'/a \cong \bar{u} - \bar{\bar{u}}$, welche nach (25) ein Maß gibt für die pro Mol gerechnete Adsorptionsenergie.

Tabelle 1.

Stickstoff[2]).

a Mole/g Kohle	$q'_i = \frac{\Delta q'}{\Delta a}$ cal/Mol	q' cal/g Kohle	q'/a cal/Mol
$1{,}157 \cdot 10^{-5}$	8350	0,097	8350
10,91 „	4650	0,509	4660
18,7 „	4075	0,865	4620
32,5 „	4720	1,52	4660
45,2 „	4550	2,09	4620
58,3 „	4770	2,72	4650
		Ammoniak.	
$24{,}2 \cdot 10^{-5}$	11270	2,7	11270
134,6 „	8540	12,2	9030
269,5 „	8060	23,1	8550
403 „	7830	33,5	8300
516 „	7880	42,1	8140
568 „	8380	46,3	8150
591 „	8650	48,4	8180
606 „	8710	49,8	8200

Man ersieht aus den angegebenen Werten, daß für kleine adsorbierte Mengen die differentiale Adsorptionswärme ziemlich stark abnimmt, um mit wachsender adsorbierter Menge innerhalb der Versuchsfehler konstant zu werden. Eine kleine Abnahme dürfte auch hier vorhanden sein; wenigstens ist sie bei den von TITOFF für CO_2 gemessenen, hier nicht wiedergegebenen Adsorptionswärmen deutlich erkennbar.

[1]) Es ergibt sich dies daraus, daß jedesmal die in das Gefäß, welches das Adsorbens enthielt, eingeführte Gasmenge von derselben Größenordnung wie die jedesmal adsorbierte Menge Δa war.

[2]) Es ist nur eine der beiden Versuchsreihen TITOFFS verwertet.

Der Abnahme der differentialen Adsorptionswärme mit wachsender adsorbierter Menge entspricht eine Abnahme der pro Mol gerechneten Adsorptionsenergie.

Neuere Messungen von MAGNUS und BRAUER[1]) der Adsorptionswärmen von CO_2 an Kohle bestätigen dies Resultat. Sie scheinen außerdem eine geringe Abnahme der Adsorptionsenergie mit steigender Temperatur (bei konstanter adsorbierter Menge) zu zeigen.

Die Adsorptionswärmen von NH_3 an Kohle wurden schon viel früher von CHAPPUIS[2]) gemessen. Obwohl CHAPPUIS eine andere Kohlesorte (von Pfaffenhutholz) benutzte, welche etwa 30 bis 40% stärker adsorbierte als die von TITOFF verwandte Kohle, stimmen seine Werte mit den TITOFFschen recht gut überein.

Die angegebenen Werte für q'_a und q'/a können, wie oben bemerkt — abgesehen von Versuchsfehlern —, von den wahren Werten q_a und q/a um einen Betrag von der Größenordnung RT, d. h. etwa 500 cal abweichen (und zwar zu groß sein). Da die gemessenen Werte 10- bis 20mal so groß sind, so ist diese Unsicherheit nicht sehr ins Gewicht fallend.

Die Adsorptionsenergie $q/a = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ ergibt sich also von der Größenordnung einiger tausend, sagen wir 5000 cal/Mol. Rechnen wir die Adsorptionsenergie in erg/Molekül und bezeichnen die so gemessene Adsorptionsenergie mit

$$\bar{u}^* - \bar{\mathfrak{u}}^*,$$

so wird diese von der Größenordnung:

$$\bar{u}^* - \bar{\mathfrak{u}}^* \cong \frac{5000}{6{,}06 \cdot 10^{23}} \cdot 4{,}188 \cdot 10^7 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ erg/Molekül},$$

da 1 Mol $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthält und 1 cal $= 4{,}188 \cdot 10^7$ erg ist.

§ 3. Thermodynamik des Adsorptionsgleichgewichts. Der Zusammenhang zwischen thermischer und energetischer Adsorptionsgleichung.

Im vorangehenden haben wir es als eine experimentell gegebene Tatsache hingenommen, daß die pro cm^2 adsorbierte Menge a allein

---

[1]) A. MAGNUS und M. BRAUER, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. *151*, 140. 1926. Anm. bei der Korrektur: Siehe auch A. MAGNUS und W. KÄLBERER, ebenda, *164*, 345, 357. 1927.

[2]) P. CHAPPUIS, Wied. Ann. *19*, 29. 1883.

durch 2 Größen, etwa die Moldichte n und die Temperatur T des mit dem Adsorbens in Berührung stehenden Gases, bestimmt sei. Außer der thermischen Adsorptionsgleichung, welche dies zum Ausdruck bringt, haben wir ferner die energetische Adsorptionsgleichung aufgestellt, welche zum Ausdruck bringt, daß die Energie eines durch zwei Variablen bestimmten Zustandes ebenfalls nur von diesen zwei Variablen abhängen kann.

Demgegenüber wird es sich im folgenden darum handeln, einmal unter Zugrundelegung einfacher Ansätze die thermodynamische Bedingung für das Adsorptionsgleichgewicht herzuleiten, und weiter die Zusammenhänge zwischen thermischer und energetischer Adsorptionsgleichung zu untersuchen, welche auf Grund der Gesetze der Thermodynamik bestehen müssen.

Soll das Verhalten irgendeines Systems in thermodynamischer Hinsicht vollständig charakterisiert sein, so ist es notwendig, eine der „Zustandsgrößen" des Systems, wie z. B. Energie oder Entropie, als Funktion der passend gewählten Variablen zu kennen. Für die Anwendungen ist es meist bequemer, statt von Energie oder Entropie, gewisse aus ihnen und den übrigen Variablen (Temperatur, Volumen, Oberfläche) zusammengesetzte Größen, wie z. B. die freie Energie, zu benutzen, da für diese die zu benutzenden Variablen direkt meßbare Größen sind.

Das System ist (bei gegebener Natur des Adsorbens und des Gases) charakterisiert durch die Größe der Oberfläche O des Adsorbens, das Volumen V des Gases (gerechnet bis unmittelbar an die Oberfläche), die Anzahl N insgesamt vorhandener Mole und die absolute Temperatur T. Wir haben davon auszugehen, daß durch diese Größen der Gleichgewichtszustand des Systems vollständig bestimmt ist.

Um eine Aussage über den Gleichgewichtszustand machen zu können, müssen wir etwas über die Energie und die Entropie wissen. Dazu gehen wir, wie wir das schon oben getan haben, davon aus, daß wir bei ein und derselben Temperatur folgende Fälle nebeneinander betrachten: Einerseits eine gegebene Menge Adsorbens frei von Gas und eine Gasmenge von der Moldichte n im Volumen V, das in einem größeren Gasvolumen derselben Dichte enthalten sei. Andererseits bei derselben Temperatur dieselbe Menge Adsorbens mit derselben Oberfläche in einem Volumen von derselben Größe V,

in welchem Gas vorhanden ist, dessen Moldichte in größerer Entfernung von der Oberfläche dieselbe ist wie im ersten Falle. Dann wird sich in beiden Fällen die Energie unterscheiden um einen Betrag, der davon herrührt, daß in der Nähe der Oberfläche Kräfte zwischen dem Adsorbens und dem Gase wirken und dort auch die Dichte des Gases eine andere als in größerer Entfernung sein wird. Da wir nun wissen, daß diese Kräfte nur über Strecken wirken, welche den Dimensionen des Volumens gegenüber sehr klein sind, so können wir mit GIBBS den Energieunterschied der Oberfläche proportional ansetzen, wie wir das auch schon im vorigen Paragraphen getan haben. Wir schreiben also für die Energie des Systems:

$$U = U' + U'' + \mathfrak{u}\,O, \tag{43}$$

wo U' die Energie des freien Adsorbens, U'' die Energie des freien Gases und $\mathfrak{u}$ der Energieüberschuß pro cm² Oberfläche ist, wenn Gas und Adsorbens in Berührung sind[1]). Die Energie des freien Gases können wir noch schreiben:

$$U'' = u\,V,$$

wo u die Energie von 1 cm³, die „Energiedichte" des Gases, ist. So wird:

$$U = U' + u\,V + \mathfrak{u}\,O. \tag{43a}$$

Hierin haben wir u als Funktion der Moldichte n und der Temperatur T, $\mathfrak{u}$ als Funktion der pro cm² adsorbierten Menge α und der Temperatur T anzusehen.

Ganz ebenso können wir für die Entropie S schreiben:

$$S = S' + s\,V + \mathfrak{s}\,O, \tag{44}$$

wo S', s, $\mathfrak{s}$ entsprechende Bedeutungen haben, s Funktion von n, T, und $\mathfrak{s}$ Funktion von α, T ist.

Aus diesen Ansätzen haben wir nach den Grundsätzen der Thermodynamik die Bedingung für das Gleichgewicht herzuleiten. Die thermodynamische Bedingung für das Gleichgewicht eines Systems lautet: Von allen Zuständen, welche das System bei gegebener

---

[1]) Der Ansatz weicht insofern von dem in der Regel von GIBBS benutzten Ansatz ab, als GIBBS in den Energieüberschuß $\mathfrak{u}$ den Energieunterschied einbezieht, welchen das Adsorbens mit der Oberfläche O gegenüber derselben Menge Adsorbens ohne Oberfläche hat. Indessen hat GIBBS auch den obigen Ansatz benutzt. (J. W. GIBBS, Thermodyn. Studien. Deutsch von W. OSTWALD, S. 385, Leipzig 1892.)

Gesamtenergie annehmen kann, ist der Gleichgewichtszustand dadurch ausgezeichnet, daß für ihn die Entropie ein Maximum besitzt. Wenn wir uns nicht um Stabilitätsfragen kümmern, genügt es, dafür zu setzen: Das System ist dann im Gleichgewicht, wenn für jede mit diesen Bedingungen verträgliche Änderung die erste Variation der Entropie verschwindet, also wenn:

$$\delta S = 0 \quad \text{für} \quad U = \text{const.}$$

Diese Bedingung läßt sich umformen für andere äußere Bedingungen. In unserem Falle fragen wir nach dem Gleichgewicht bei gegebener Oberfläche O, Volumen V und Temperatur T. Konstante Oberfläche und konstantes Volumen heißt aber, daß bei einer Änderung des Systems keine Arbeit an dem System geleistet wird. In einem solchen Falle ist mit dem Satze vom Maximum der Entropie der folgende Satz äquivalent: Von allen Zuständen, welche das System bei konstanter Temperatur und ohne Leistung äußerer Arbeit (d. h. konstantem V, O, T) annehmen kann, ist der Gleichgewichtszustand dadurch ausgezeichnet, daß die „*freie Energie*" für ihn ein Minimum besitzt. Dabei ist die freie Energie definiert durch:

$$F = U - TS. \tag{45}$$

Wenn wir uns nicht um Stabilitätsfragen kümmern, genügt es, dafür zu setzen: Das System ist dann im Gleichgewicht, wenn für jede mit diesen Bedingungen ($V = \text{const}$, $O = \text{const}$, $T = \text{const}$) verträgliche Änderung die erste Variation der freien Energie verschwindet, also wenn:

$$\delta F = 0 \quad \text{für} \quad V = \text{const}, \; O = \text{const}, \; T = \text{const}. \tag{45a}$$

Um die Äquivalenz dieser beiden Sätze zu zeigen, kann man folgendermaßen verfahren[1]). Man führt die Bedingungen des zweiten Falles auf die des ersten zurück, indem man die Umgebung des Systems mit dem interessierenden System zusammen als Gesamtsystem betrachtet. Dabei bezieht man die Umgebung so weit in das Gesamtsystem ein, daß die Energie außerhalb dieser Umgebung durch die im Ausgangssystem vor sich gehenden Änderungen nicht geändert wird. Dann gilt für das Gesamtsystem der erste Satz vom Maximum der Entropie. Bezeichnen wir mit U^* und S^* Energie bzw. Entropie der Umgebung, dann gilt also für Gleichgewicht:

$$\delta (S + S^*) = 0 \quad \text{für} \quad U + U^* = \text{const.}$$

[1]) Wir begnügen uns damit, zu zeigen, daß die erste Variation der freien Energie verschwinden muß, verzichten also auf Stabilitätsfragen.

Sei δQ die Wärmemenge, die das System, δQ^* die Wärmemenge, welche die Umgebung bei einer gedachten, vom Gleichgewichtszustand ausgehenden Änderung aufnimmt, dann gilt nach dem ersten Hauptsatz, da an dem System keine Arbeit geleistet werden soll:

$$\delta Q = -\delta Q^* = \delta U.$$

Andererseits gilt nach dem zweiten Hauptsatz:

$$\delta S^* = \frac{\delta Q^*}{T},$$

wo T die Temperatur ist, bei welcher die Wärmezufuhr erfolgt; oder in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz:

$$\delta S^* = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{\delta U}{T}.$$

Dies, in die Gleichgewichtsbedingung eingesetzt, ergibt:

$$\delta S - \frac{\delta U}{T} = 0;$$

oder, wenn T konstant gehalten werden soll:

$$\delta(U - TS) = \delta F = 0 \text{ für } T = \text{const}, \text{ geleistete Arbeit } \Delta W = 0,$$

d. h. $V = \text{const}$, $O = \text{const}$.

Statt von Energie oder Entropie gehen wir deshalb von der freien Energie aus. Dazu schreiben wir die freie Energie F des Systems in der Form:

$$F = U - TS = F' + Vf + O\mathfrak{f}, \tag{46}$$

wo $F' = U' - TS'$ die freie Energie des von Gas freien Adsorbens, $f = u - Ts$ die freie Energie pro cm³ im Innern des Gases und $\mathfrak{f} = \mathfrak{u} - T\mathfrak{s}$ den Überschuß an freier Energie pro cm² Oberfläche bedeutet. Dabei haben wir f als Funktion von n, T; $\mathfrak{f}$ als Funktion von $\mathfrak{a}$, T anzusehen. Bilden wir die Variation der freien Energie bei konstantem V, O, T und setzen diese gleich Null, so erhalten wir die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung; so wird[1]):

$$\delta F = V\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T \delta n + O\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T \delta\mathfrak{a} = 0.$$

Berücksichtigen wir noch, daß

$$Vn + O\mathfrak{a} = N \tag{47}$$

konstant ist, so daß für $V = \text{const}$, $O = \text{const}$ die Variationen δn, $\delta\mathfrak{a}$ nicht voneinander unabhängig sind, sondern gilt:

$$V\delta n + O\delta\mathfrak{a} = 0,$$

[1]) Die Variation von F' verschwindet, da wir das Adsorbens als inkompressibel ansehen und die Temperatur bei der Variation konstant gehalten wird.

so wird die *Gleichgewichtsbedingung:*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha}\right)_T. \tag{48}$$

Da $f = f(n, T)$; $\mathfrak{f} = \mathfrak{f}(\alpha, T)$, so ist dies eine Gleichung zwischen α, n, T: die thermische Adsorptionsgleichung. Sind $\partial f / \partial n$ und $\partial \mathfrak{f} / \partial \alpha$ bekannt, so kann $\alpha = \alpha(n, T)$ hieraus berechnet werden. Gelingt es also, diese Funktionen auf Grund irgendwelcher Überlegungen (molekulartheoretischer Art) zu bestimmen, so ist damit auch die thermische Adsorptionsgleichung gegeben.

Umgekehrt kann, wenn die thermische Adsorptionsgleichung sowie $\partial f/\partial n$ bekannt ist, $\partial \mathfrak{f}/\partial \alpha$ aus der Gleichgewichtsbedingung abgeleitet werden. Man hat dazu nur nötig, in der linken Seite von (48) die thermische Adsorptionsgleichung in der Form $n = n(\alpha, T)$ einzusetzen. $\mathfrak{f}(\alpha, T)$ selber[1]) bleibt dabei aber bis auf eine Funktion der Temperatur unbestimmt. Es ist:

$$\mathfrak{f} = \int_0^\alpha \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha} d\alpha + \Phi(T) \tag{49}$$

wo $\Phi(T)$ nur von T abhängt.

Die Gleichgewichtsbedingung (48) verknüpft die drei Größen α, n, T durch eine Gleichung miteinander. Ist also T vorgegeben, so ist eine von den beiden Größen α, n noch verfügbar. Ist aber außer T noch N, V, O vorgegeben, so müssen n und α noch der Gleichung (47) genügen, welche die Konstanz der Gasmenge ausspricht, so daß durch die Werte N, T, V, O die Größen α und n vollständig bestimmt sind.

Von vornherein ist es denkbar, daß die Funktion $\partial \mathfrak{f}/\partial \alpha$ für verschiedene Werte von α denselben Wert annimmt. Das würde z. B. der Fall sein, wenn es für ein und dieselbe Temperatur und Dichte des Gases zwei Zustände der Oberfläche gäbe, die durch zwei verschiedene Werte α_1, α_2 von α charakterisiert wären und etwa einem „flüssigen“ und einem „gasförmigen“ Zustande der in der Nähe der

1) Ist die Oberfläche unbekannt, dann läßt sich zwar nicht $\partial \mathfrak{f}/\partial \alpha$ bestimmen, wohl aber $\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a} = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha}\frac{1}{\Omega}$, wo Ω die unbekannte Oberfläche von 1 g Adsorbens ist [vgl. (5)]. Damit ist auch $\mathfrak{f}/\Omega$ bis auf eine unbekannte Funktion der Temperatur bestimmt.

Oberfläche befindlichen Schicht entsprechen könnten und nebeneinander existenzfähig wären. Dann würde es bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Dichte n geben, bei der die zwei verschiedenen Werte a_1, a_2 nebeneinander existieren könnten[1]). Die Bruchteile der Oberfläche, auf welchen a_1 bzw. a_2 adsorbiert wären, würden dann durch V, O, N bestimmt sein, so daß dann bei gegebener Temperatur und einer bestimmten Dichte die insgesamt adsorbierte Menge nicht allein durch n, T bestimmt wäre. Das würde bedeuten, daß bei konstanter Temperatur das Volumen des Gases bei konstanter Dichte vermindert werden könnte, während die adsorbierte Menge zunähme. Es liegen keine Beobachtungen vor, welche auf die Realität eines solchen Falles schließen lassen (auch nicht unterhalb der kritischen Temperatur des Gases). Bei Fällen, welche auf den ersten Blick so gedeutet werden könnten, handelt es sich um etwas anderes, nämlich die Ausfüllung von Kapillarräumen poröser Körper (s. Abschnitt III über Kapillarkondensation von Dämpfen).

Wir geben noch den Ausdruck für die freie Energie f von 1 cm³ eines idealen Gases sowie für $\partial f/\partial n$ an, da wir diese Ausdrücke nachher benötigen werden. Es ist:

$$f = n\,c_v\,(T - T \log T) + R\,T\,n \log n + (\bar{u}_0 - \bar{s}_0\,T)\,n\,, \quad (50)$$

wo c_v die spezifische Wärme eines Mols bei konstantem Volumen, $\bar{u}_0$ ein konstanter Energie- und $\bar{s}_0$ ein konstanter Entropiewert ist. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T = c_v\,(T - T \log T) + R\,T\,(1 + \log n) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0\,T\,. \quad (51)$$

Dies ergibt sich in folgender Weise:

Ist $\bar{u} = \frac{u}{n}$ die Energie eines Mols eines idealen Gases, so ist:

$\bar{u} = c_v\,T + \bar{u}_0$ (kalorische Zustandsgleichung),

$p = n\,R\,T$ (thermische Zustandsgleichung).

Nimmt man mit einem Mol eines Gases eine reversible isotherme Änderung vor, charakterisiert durch eine Änderung seines Molekularvolumens $v = \frac{1}{n}$

[1]) Die Gleichgewichtsbedingungen würden dann lauten:

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{\partial \mathfrak{f}_1}{\partial a_1} = \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial a_2} \quad \text{und} \quad \mathfrak{f}_1 - a_1 \frac{\partial \mathfrak{f}_1}{\partial a_1} = \mathfrak{f}_2 - a_2 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial a_2};$$

und dies wären drei Gleichungen für die vier Größen n, a_1, a_2, T.

um dv, so gehört zu dieser Änderung die *Zufuhr* einer gewissen Wärmemenge ΔQ und eine am Gase geleistete Arbeit $\Delta W = -p\,dv$. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist dann die Änderung der Energie gegeben durch:

$$d\bar{u} = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - p\,dv\,.$$

Und nach dem zweiten Hauptsatz ist dann die Änderung der Entropie $d\bar{s}$ des Mols Gas gegeben durch:

$$d\bar{s} = \frac{\Delta Q}{T}\,.$$

Durch Einsetzen folgt:

$$d\bar{s} = \frac{d\bar{u} + p\,dv}{T}. \tag{52}$$

Unter Benutzung von thermischer und kalorischer Zustandsgleichung des idealen Gases wird dies:

$$d\bar{s} = \frac{c_v}{T}\,dT + \frac{R}{v}\,dv\,,$$

woraus durch Integration:

$$\bar{s} = c_v \log T + R \log v + s_0.$$

Die freie Energie $\bar{\ } = \bar{u} - T\bar{s}$ pro Mol wird dann unter Benutzung der kalorischen Zustandsgleichung:

$$\bar{f} = c_v(T - T \log T) - RT \log v + \bar{u}_0 - T\bar{s}_0\,. \tag{51a}$$

Daraus ergibt sich durch Multiplikation mit der Moldichte n die freie Energie $f = n\bar{f}$ pro cm^3, wie oben (50) angegeben $(-\log v = \log n)$.

Wir kommen nun dazu, den thermodynamischen Zusammenhang zwischen energetischer und thermischer Adsorptionsgleichung zu diskutieren. Der Zusammenhang, der hier zwischen Adsorptionswärme einerseits und Abhängigkeit der Gleichgewichtsdichte von der Temperatur bei konstanter adsorbierter Menge andererseits gilt, ist ein ähnlicher, wie der durch die bekannte Clausius-Clapeyronsche Gleichung ausgedrückte Zusammenhang zwischen der Verdampfungswärme eines Stoffes und der Temperaturabhängigkeit seines Dampfdruckes. Es können aber nicht ohne weiteres die zur Ableitung jener Dampfdruckformel führenden Überlegungen auf unseren Fall übertragen werden. Denn beim reversiblen Verdampfen einer Substanz bleiben Temperatur und Dichte (und damit auch der Druck) beider Phasen ungeändert. Wenn wir dagegen in unserem Falle die adsorbierte Menge durch Überführung von Adsorbiertem in den Gasraum ändern, so muß sich, wenn Gleichgewicht herrschen soll, bei konstanter Temperatur auch die pro cm^2 adsorbierte Menge a und die Dichte des Gases ändern. Dem entspricht es, daß in der Formel, welche den Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit

des Gleichgewichtsdruckes bei konstanter adsorbierter Menge mit der Adsorptionswärme ausdrückt, nicht die integrale, sondern die differentiale Adsorptionswärme vorkommt. Denn die für die *Verdampfung* eines Mols zuzuführende Wärmemenge ist von der Menge der verdampfenden Phase unabhängig. In unserem Falle hingegen ist diese Wärmemenge von der pro cm² Oberfläche adsorbierten Menge a abhängig.

So tritt an Stelle der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung hier, ideales Gas vorausgesetzt, die Beziehung:

$$\frac{d n_a}{d T} = \frac{n}{R T^2} q_d , \tag{53}$$

wo q_d die differentiale Adsorptionswärme bedeutet. $\frac{d n_a}{d T}$ stellt die Neigung der Dichte-isostere dar. Statt dessen kann auch geschrieben werden:

$$R T^2 \left(\frac{\partial \log n}{\partial T}\right)_a = q_d . \tag{53a}$$

Man beachte, daß in dieser Formel die Gleichgewichts*dichte*, *nicht* der Gleichgewichts*druck* vorkommt. Führt man statt der Gleichgewichtsdichte den Gleichgewichtsdruck ein, gemäß dem Zusammenhang (18a) zwischen Dichte- und Druckisostere, und benutzt noch die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases, so wird auch:

$$R T^2 \left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_a = q_d + R T = q_{\text{isotherm}} \text{ [nach (40)]}. \tag{54}$$

Diese Gleichung ist nun der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ganz analog gebaut; an Stelle der Kondensationswärme (negative Verdampfungswärme) steht hier die von der adsorbierten Menge abhängige isotherme (reversible) Adsorptionswärme. Bei Anwendung der Gleichung hat man darauf zu achten, daß im allgemeinen die isotherme Adsorptionswärme nicht direkt gemessen wird, und auch die gemessenen Wärmetönungen, wenn sie unter äußerer Arbeitsleistung erfolgen, nicht die irreversible differentiale Adsorptionswärme q_d darstellen. Dies ist öfters übersehen worden.

Um die Gleichung (53) herzuleiten, gehen wir von der Gleichgewichtsbedingung (48) aus und untersuchen die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur. Ändern wir die Temperatur um dT, so wird sich auch a um da und n um dn ändern. Aber diese Änderungen sind nicht unabhängig

voneinander, denn der neue, durch dT, $d\mathfrak{a}$, dn charakterisierte Zustand soll wieder ein Gleichgewichtszustand sein. Für die Änderungen dT, $d\mathfrak{a}$, dn gilt also der Zusammenhang:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} dn + \frac{\partial^2 f}{\partial n \partial T} dT = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}^2} d\mathfrak{a} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a} \partial T} dT. \tag{55}$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} = \frac{dn_{\mathfrak{a}}}{dT} = \frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a} \partial T} - \frac{\partial^2 f}{\partial n \partial T}}{\frac{\partial^2 f}{\partial n^2}}. \tag{56}$$

Wir behaupten nun: Der rechts im Zähler stehende Ausdruck ist nichts anderes als die Größe:

$$\frac{1}{T}\left(\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right) = \frac{q_{\mathfrak{a}}}{T}.$$

Es ist nämlich zunächst:

$$\left.\begin{aligned} f &= u - Ts; & s &= -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_n, \\ \mathfrak{f} &= \mathfrak{u} - T\mathfrak{s}; & \mathfrak{s} &= -\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}}. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Die Gleichungen für s, $\mathfrak{s}$ ergeben sich dabei in folgender Weise. Ist F die freie Energie des Systems vom Volumen V und der Oberfläche O:

$$F = U - TS,$$

so ist für irgendeine Zustandsänderung:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist aber:

$$dU = \Delta Q + \Delta W,$$

wo ΔQ die zugeführte Wärme und ΔW die am System geleistete Arbeit bedeutet. Wird die Oberfläche konstant gehalten, so ist $\Delta W = -p\,dV$. Nach dem zweiten Hauptsatz ist ferner:

$$\Delta Q = T\,dS.$$

Also wird:

$$dF = -p\,dV - S\,dT,$$

so daß:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{O,T} = -p \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,O} = -S \tag{58}$$

Andererseits ist:

$$F = F' + f \cdot V + \mathfrak{f} \cdot O,$$

also:

$$(dF)_{V,O} = \frac{\partial F'}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial T} dT + \frac{\partial f}{\partial n} dn\right) V + \left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} d\mathfrak{a}\right) \cdot O.$$

Da

$$nV + \mathfrak{a}O = N$$

konstant ist, so gilt bei konstantem V, O:

$$dn\,V = -d\mathfrak{a}\,O.$$

Da weiter nach der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}},$$

so bleibt

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\,O} = \left(\frac{\partial F'}{\partial T}\right) + V\frac{\partial f}{\partial T} + O\,\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T} = -S. \tag{59}$$

Für die Entropie hatten wir aber angesetzt:

$$S = S' + s V + \mathfrak{s} \cdot O, \tag{60}$$

und also folgt, da diese beiden Ausdrücke (59), (60) für die Entropie für beliebige Werte von V, O Gültigkeit haben:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}; \qquad \mathfrak{s} = -\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T}.$$

Benutzen wir nun dies, so wird nach (57):

$$u = f - T\frac{\partial f}{\partial T}$$

und

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n\,\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial f}{\partial n} - \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial n}.$$

Ebenso ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}\,\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} - \frac{1}{T}\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \mathfrak{a}}.$$

Also wird der Zähler von (56) unter Benutzung der Gleichgewichtsbedingung (48):

$$-\frac{1}{T}\left[\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \mathfrak{a}} - \frac{\partial u}{\partial n}\right].$$

Führen wir noch die pro Mol gerechneten Größen $\bar{\mathfrak{u}}$, $\bar{u}$ ein gemäß:

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{a}\,\bar{\mathfrak{u}}, \qquad u = n\,\bar{u},$$

und berücksichtigen, daß für ein ideales Gas $\frac{\partial \bar{u}}{\partial n} = 0$, so wird dies:

$$-\frac{1}{T}\left[\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u} + \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}\right]$$

oder nach (26a):

$$\frac{q_d}{T}. \tag{60a}$$

Schließlich ist noch der Nenner von (56) nach (51):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = \frac{RT}{n},$$

so daß sich die Gleichung (53) ergibt:

$$\frac{d n_{\mathfrak{a}}}{dT} = \frac{n}{RT^2}\,q_d.$$

Die Gleichung (53) sagt aus: Geht die irreversible Adsorption unter Wärmeentwicklung vor sich, d. h. ist $q_d > 0$, so nimmt bei

konstanter adsorbierter Menge die Gleichgewichtsdichte mit der Temperatur zu. Mit anderen Worten: Um bei einer Temperaturerhöhung die adsorbierte Menge konstant zu halten, ist eine Erhöhung der Dichte des am Gleichgewicht beteiligten Gases notwendig. Um wieviel bei gegebener adsorbierter Menge und Temperaturerhöhung die Dichte erhöht werden muß, ist durch die differentiale Adsorptionswärme und die Temperatur bestimmt.

Dieselbe Tatsache läßt sich auch noch etwas anders ausdrücken. Benutzt man nämlich den Zusammenhang (13) zwischen Isotherme, Isopykne und Isostere, wonach:

$$\frac{d\,n_{\mathfrak{a}}}{d\,T} = -\frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} \Big/ \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}, \tag{61}$$

so läßt sich (53) auch auf die Form bringen:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_n}{d\,T} = -\frac{q_d}{R\,T^2}\,n \cdot \frac{d\,\mathfrak{a}_T}{d\,n}. \tag{62}$$

Nimmt die adsorbierte Menge bei konstanter Temperatur mit der Dichte zu, und ist die differentiale Adsorptionswärme positiv (was bei Gasen immer der Fall), so nimmt hiernach bei konstanter Dichte die adsorbierte Menge mit der Temperatur ab.

Da die Gleichung (53) nur einen partiellen Differentialquotienten der thermischen Adsorptionsgleichung enthält, so ist die thermische Adsorptionsgleichung durch die energetische Adsorptionsgleichung allein nicht bestimmt. Es hat das seinen Grund darin, daß in der Gleichgewichtsbedingung der Differentialquotient

$$\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} = \frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \mathfrak{a}} - T\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{a}}$$

vorkommt. $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathfrak{a}}$ kann aber aus der energetischen Adsorptionsgleichung nicht bestimmt werden. Wir können das auch so ausdrücken: Die energetische Adsorptionsgleichung stellt nur die „kalorische" Zustandsgleichung der Grenzfläche dar. Soll die Grenzfläche thermodynamisch charakterisiert sein, so ist dazu noch die Kenntnis der „thermischen" Zustandsgleichung der Grenzfläche notwendig. Wie die *thermische Zustandsgleichung eines Gases* nur gewonnen werden kann, indem man Veränderungen mit dem Volumen des Gases vornimmt, welche äußere Arbeitsleistungen bedingen, so kann die *thermische Zustandsgleichung der Grenzfläche* nur gewonnen werden, wenn man Veränderungen mit der Größe der Oberfläche vornimmt, womit Arbeitsleistung verknüpft ist. Wo solche Veränderungen möglich oder denkbar sind, kann man entsprechend dem Druck eines Gases die „*Grenzflächenspannung*" σ definieren als die Kraft, welche pro Längeneinheit der Grenzfläche überwunden werden

muß, um die Größe der Oberfläche zu vergrößern[1]). Wie die thermische Zustandsgleichung eines Gases die Form hat: $p = p(n, T)$, so hat diejenige der Grenzfläche die Form:

$$\sigma = \sigma(\mathfrak{a}, T).$$

Aber auch die Kenntnis dieser Zustandsgleichung reicht in Verbindung mit der energetischen Adsorptionsgleichung und der beiden Zustandsgleichungen des Gases nicht aus, die thermische Adsorptionsgleichung zu bestimmen, da die Zustandsgleichungen die Entropiekonstanten unbestimmt lassen.

Für Grenzflächen zwischen einem festen Körper und einem Gas (oder einer Flüssigkeit) ist eine experimentelle Messung der Grenzflächenspannung unausführbar. Sie läßt sich aber auch, wenn man sie auf Grund idealer denkbarer Prozesse definiert, nicht vollständig aus meßbaren Größen berechnen, sondern dies ist nur für ihre Abhängigkeit von der adsorbierten Menge der Fall[2]). Umgekehrt bedeutet das: Bei Einführung der Grenzflächenspannung geht in alle meßbaren Größen nur die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der adsorbierten Menge ein, nicht die Grenzflächenspannung selber.

Die Einführung der Grenzflächenspannung führt hier bei Erscheinungen an Oberflächen fester Körper zu keinen neuen Aussagen über beobachtbare Größen. Da sie aber selber hier eine nicht beobachtbare Größe ist, so ist ihre Einführung hier entbehrlich, und wir haben deshalb es bisher auch vermieden, den Begriff der Grenzflächenspannung zu benutzen. Der Vollständigkeit halber mag jedoch angegeben werden, wie die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung mit meßbaren Größen verknüpft ist. (Diese Beziehungen werden von Bedeutung, wenn es sich um die Adsorption von Gasen an Flüssigkeitsoberflächen handelt, z. B. Gase an Quecksilber, wo die Grenzflächenspannung meßbar ist.)

Es gilt:

$$\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT} = \frac{q_d}{T} \frac{\mathfrak{a}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T}, \tag{63}$$

so daß also die Steigung der Adsorptionsisopykne durch die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der adsorbierten Menge und die differentiale Adsorptionswärme gegeben ist. Einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung entspricht also bei positivem q_d, $\mathfrak{a}$ eine Abnahme der adsorbierten Menge mit der Temperatur bei konstanter Dichte.

Diese Gleichung ergibt sich folgendermaßen: Nach (55) ist

$$\frac{d\mathfrak{a}_n}{dT} = \frac{\frac{\partial^2 f}{\partial n \partial T} - \frac{\partial^2 f}{\partial \mathfrak{a} \partial T}}{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}^2}} \tag{63a}$$

---

[1]) Es ist üblich, so zu definieren; der Definition des Druckes analog wäre es, die Grenzflächenspannung positiv zu definieren, wenn eine *Verkleinerung* der Grenzfläche Arbeit kostet.

[2]) Ein idealer Prozeß, welcher den Unterschied der Grenzflächenspannung der freien Adsorbensoberfläche gegenüber der Grenzflächenspannung einer Oberfläche, an der Adsorption stattgefunden hat, zu definieren gestattet, ist von VOLMER angegeben. (M. VOLMER, Zs. f. phys. Chem. *115*, 253. 1925; s. weiter unten S. 182 ff.)

oder nach (55) und (60a):

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_n}{dT} = -\frac{q_d}{T}\frac{1}{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}^2}}. \tag{63b}$$

Ist $\Delta\sigma$ der Unterschied zwischen der Grenzflächenspannung der Oberfläche, auf der die adsorbierte Menge $\mathfrak{a}$ beträgt, und der Grenzflächenspannung des freien Adsorbens; ist ferner $\omega = \frac{1}{\mathfrak{a}}$ die Fläche, auf der ein Mol adsorbiert ist, so gilt[1]):

$$\Delta\sigma = \frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial \omega} = \mathfrak{f} + \omega\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \omega} = \mathfrak{f} - \mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}. \tag{63c}$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial(\Delta\sigma)}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T = -\mathfrak{a}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}^2}.$$

Setzt man dies in (63b) ein, so ergibt sich der angegebene Ausdruck (63).

Durch Kombination von (63) und (62) läßt sich noch die Steigung der Adsorptionsisotherme ausdrücken zu:

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_T}{dn} = -RT\frac{\mathfrak{a}}{n}\frac{1}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mathfrak{a}}\right)_T}. \tag{64}$$

Sehen wir σ als Funktion von n, T an, so ist:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mathfrak{a}}\right)_T = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial n}{\partial\mathfrak{a}}\right)_T = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_T\Big/\frac{d\,\mathfrak{a}_T}{dn}.$$

Setzen wir dies in (64) ein, so folgt:

$$\mathfrak{a} = -n\left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_T\frac{1}{RT}. \tag{65}$$

Dies ist nichts anderes als die bekannte Gibbssche Gleichung über den Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Dichte. Die Gleichung sagt aus: Ist die adsorbierte Menge positiv, so nimmt die Grenzflächenspannung mit der Dichte ab. Diese Gleichung läßt sich aber hier nicht verwerten, da man keine Möglichkeit hat, σ zu messen.

Ein Beispiel mag illustrieren, daß die Einführung der Grenzflächenspannung bei festen Körpern entbehrlich ist. Man kann die Gleichung (54) auch mit Hilfe der Grenzflächenspannung ausdrücken. Sie findet sich in dieser Form in einer Arbeit von Cassel[2]) und hat dort (in unserer Bezeichnungsweise) die Form:

$$RT^2\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} = (\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}) + RT + \left[\Delta\sigma - T\left(\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial T}\right)_\omega\right]\omega, \tag{66}$$

wo $\omega = \frac{1}{\mathfrak{a}}$ gesetzt ist, und die Fläche bedeutet, die ein Mol Adsorbiertes ein-

[1]) Siehe später IV. Kapitel, § 4, Gl. (141). Diese Gleichung entspricht der bekannten Gleichung für den Druck:

$$p = -\frac{\partial \bar{f}}{\partial v} = -f - v\frac{\partial f}{\partial v} = -f + n\frac{\partial f}{\partial n}.$$

[2]) H. Cassel, Phys. Zs. 26, 862. 1925.

nimmt. Nun ist, wie aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt:

$$\varDelta\sigma - T\left(\frac{\partial \varDelta\sigma}{\partial T}\right)_\omega = \frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \omega} = -\mathfrak{a}^2 \frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}}.$$

(Diese Gleichung entspricht der bekannten Beziehung:

$$p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\partial \bar{u}}{\partial v} = n^2 \frac{\partial \bar{u}}{\partial n}$$

bei einem Gas oder einer Flüssigkeit), so daß aus (66) wird:

$$R\,T^2\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_\mathfrak{a} = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} - \mathfrak{a}\frac{\partial \bar{\mathfrak{u}}}{\partial \mathfrak{a}} + R\,T.$$

Dies ist aber nach (38) nichts anderes als unsere Gleichung (54). Es erhellt hieraus, daß die Einführung der Grenzflächenspannung bei Erscheinungen an Grenzflächen fester Körper keine Aussagen über meßbare Größen liefert, die nicht auch ohne diese Einführung gemacht werden können.

Die Messungen von Titoff[1]), welcher einmal die Abhängigkeit der adsorbierten Mengen von der Dichte und Temperatur, und andererseits die Adsorptionswärmen gemessen hat, gestatten eine Prüfung der Gleichung (53) [oder (53a), oder (54)]. Diese Prüfung ist bereits von Titoff in der zitierten Abhandlung ausgeführt; dabei hat Titoff allerdings die Gleichung

$$R\,T^2\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_\mathfrak{a} = q_d$$

zugrunde gelegt, welche gemäß unserer Ableitung nicht ganz zutreffend ist, sondern auf der rechten Seite durch das additive Glied RT ergänzt werden muß [vgl. (54)]. Dies ist hier aber nicht sehr ins Gewicht fallend, da q_d etwa 10mal größer als RT ist, und weiter, da die von Titoff gemessenen differentialen Adsorptionswärmen (q_d') sowieso um einen Betrag von der Größenordnung RT größer sein können als die wahren differentialen Adsorptionswärmen q_d (vgl. S. 33), und schließlich, da die gemessenen Werte von q_d' an und für sich keine sehr große Genauigkeit besitzen. Es kann also innerhalb der Sicherheitsgrenzen der gemessenen Werte das Titoffsche Verfahren, seine gemessenen Werte q_d' in die obige Formel einzusetzen, für zulässig erachtet werden.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p von der Temperatur bei konstanter adsorbierter Menge, d. h. die Adsorptionsdruckisostere, stellte Titoff durch eine von Freundlich angegebene

[1]) Titoff, l. c. S. 33, unter [1]).

Interpolationsformel dar, welche in dem mittleren Isothermenbereich, den TITOFF seiner Berechnung zugrunde legte, als befriedigende interpolatorische Darstellung angesehen werden kann.

Die Resultate der TITOFFschen Berechnung für die drei Gase N_2, CO_2, NH_3 entnimmt man der folgenden Tabelle 2. In dieser sind a die adsorbierten Mengen pro g Kohle, $q'_{d\,\text{beob.}}$ die für diese Mengen gemessenen Werte der differentialen Adsorptionswärmen und $q_{d\,\text{ber.}}$ die aus dem Verlauf der Isosteren berechneten Werte. Die Werte der adsorbierten Mengen sind umgerechnet in Anzahl Mole pro g Kohle, die Werte für die Adsorptionswärmen in cal/Mol.

Tabelle 2.

	N_2	CO_2	NH_3
a (Mole/g Kohle) .	$50 \cdot 10^{-5}$	$230 \cdot 10^{-5}$	$400 \cdot 10^{-5}$
$q'_{d\,\text{beob.}}$ (cal/Mol) .	4550	6500	7900
$q_{d\,\text{ber.}}$ (cal/Mol) . .	3880	6480	7750 bis 8190

Die Übereinstimmung kann als befriedigend angesehen werden.

Es wäre von Interesse, mit Hilfe der genauen Gleichung (54) die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von adsorbierter Menge und Temperatur zu untersuchen. Indessen sind die Adsorptionsisosteren zur Durchführung einer solchen Berechnung nicht genau genug durch die Versuche bestimmt. Man kann nur feststellen, daß die Adsorptionsenergie in den gemessenen Bereichen von Temperatur und adsorbierter Menge mit der Temperatur nur wenig variiert.

II. Kapitel.

Molekulare Theorie ohne Berücksichtigung der Natur der Adsorptionskräfte. Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen.

Im vorangehenden haben wir gesehen, welche allgemeinen Zusammenhänge die Thermodynamik für die Adsorptionserscheinungen von Gasen an festen Körpern zu liefern imstande ist. Natürlich kann die Thermodynamik allein niemals eine vollständige Theorie dieser Erscheinungen geben. Sie kann nur verschiedene Seiten dieser Erscheinungen miteinander verknüpfen. Soll die *Beschreibung* der Adsorptionserscheinungen vollständig sein, so ist es notwendig, die in den thermodynamischen Beziehungen auftretenden Funktionen (z. B. die freie Oberflächenenergie $\mathfrak{f}$) zu kennen. Die Bestimmung dieser Funktionen, über welche die Thermodynamik nichts auszusagen vermag, kann auf Grund des Experiments geschehen, indem man die thermische und die energetische Adsorptionsgleichung experimentell bestimmt. Die von der Thermodynamik gelieferten Zusammenhänge zwischen den verschiedenen experimentell bestimmbaren Größen sind dann, soweit die der Anwendung der Thermodynamik zugrunde liegenden Ansätze keine speziellen Aussagen enthalten, sozusagen selbstverständlich.

Soll die *Theorie* der Adsorptionserscheinungen vollständig sein, so müssen die von der Thermodynamik unbestimmt gelassenen Funktionen auf Grund theoretischer Überlegungen hergeleitet werden. Es ist klar, daß diese *Überlegungen molekulartheoretisch-statistischer Art* sein müssen. Wir können also die Aufgabe einer vollständigen Theorie dieser Adsorptionserscheinungen darin sehen, aus unseren Kenntnissen über die Moleküle und die zwischen ihnen wirkenden Kräfte die thermodynamischen Funktionen herzuleiten. Umgekehrt wird das experimentelle Studium der Adsorptionserscheinungen Rückschlüsse auf die Molekularkräfte zu machen gestatten.

Den thermodynamischen Aussagen auf der einen Seite sind gewisse statistische Aussagen auf der anderen Seite äquivalent. Geht man also von molekulartheoretischen Überlegungen aus, so würde es oft einen Umweg bedeuten, statistische Aussagen in thermodynamische Aussagen umzuformen und von diesen umgeformten Aussagen unter Anwendung der Thermodynamik weiterzugehen. Die Durchführung der Betrachtungen unter direkter Anwendung der Statistik ist deshalb hier oft rationeller.

Wir wollen nun im folgenden so vorgehen, daß wir zunächst für die molekulare Theorie der Adsorption die denkbar einfachsten Ansätze machen, wie sie durch die Beobachtung der Adsorptionserscheinungen und durch unsere allgemeinen Kenntnisse von den Molekularkräften nahegelegt werden. Nachher soll es sich darum handeln, das Verständnis der Erscheinungen zu vertiefen durch Eingehen auf unsere spezielleren Kenntnisse über den elektrischen Aufbau der Atome und Moleküle.

Dabei sehen wir die *Hauptaufgabe der Theorie nicht* etwa darin, geschlossene, *allgemeingültige Ausdrücke für die thermische und energetische Adsorptionsgleichung herzuleiten, welche das ganze Dichte- und Temperaturgebiet umfassen.* Bei der Mannigfaltigkeit der verschiedenen für die Adsorption maßgebenden Umstände wäre der Versuch einer Lösung dieser Aufgabe ein aussichtsloses Unterfangen, ebenso wie dies etwa für die Gewinnung einer vollständig exakten, allgemeingültigen Zustandsgleichung einer Flüssigkeit oder eines Gases gilt. So wie dort kann es sich auch hier nur darum handeln, die wesentlichen Züge dieser Gleichungen auf Grund molekulartheoretischer Überlegungen verständlich zu machen.

§ 1. Das einfachste Bild für das Zustandekommen der Adsorption.

Die Adsorption von Gasen an der Oberfläche fester Körper besteht in einer Anreicherung der Moleküle des Gases in der Nähe der Oberfläche. Es erfahren also die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle Kräfte, welche sie dort festzuhalten suchen. Wir können dies auch so ausdrücken, daß wir sagen, die Energie der in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle ist kleiner

als im Gas, denn es wird Arbeit gewonnen, wenn ein Molekül aus dem Innern des Gases in die Nähe der Oberfläche gebracht wird. Das steht im Einklang damit, daß die Adsorption unter Wärmeentwicklung verläuft.

Andererseits unterliegen die Moleküle der Wärmebewegung, welche bestrebt ist, die Moleküle gleichmäßig im Raume zu verteilen. Das Wechselspiel zwischen anziehenden Kräften und Temperaturbewegung wird ein Gleichgewicht herbeiführen, in dem ebensoviel Moleküle in der Zeiteinheit in die Nähe der Oberfläche gelangen, wie von dort wieder fortgehen. Je größer bei konstanter Temperatur die Dichte des Gases, um so mehr Moleküle werden sich in der Nähe der Oberfläche befinden, d. h. um so größer wird die adsorbierte Menge sein. Je tiefer ferner bei konstanter Dichte die Temperatur ist, um so mehr werden die anziehenden Kräfte zur Wirkung kommen, um so größer wird also die adsorbierte Menge sein.

Die Berechnung dieses Gleichgewichtes in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte des Gases setzt eine Kenntnis der wirkenden Kräfte voraus. Wir wollen zunächst für diese Kräfte die einfachsten Ansätze machen, wie sie durch unsere allgemeinen Kenntnisse über die Molekularkräfte nahegelegt werden.

Um die Verhältnisse zu vereinfachen, werden wir nicht gleich versuchen, den Verlauf der gesamten thermischen Adsorptionsgleichung herzuleiten, sondern uns auf den *Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen* beschränken. Dieser Grenzfall bezieht sich dann, wie wir sehen werden, bei verschiedenen Temperaturen jeweils auf das Gebiet kleiner Dichten, in welchem bei konstanter Temperatur zwischen adsorbierter Menge und Dichte Proportionalität besteht, d. h. die Adsorptionsisothermen geradlinig verlaufen. Später wollen wir dann versuchen, auch in das Dichtegebiet vorzudringen, wo die Abweichungen von der Proportionalität auftreten, d. h. die Isothermen sich gegen die Abszissenachse krümmen. Schon die Behandlung des Grenzfalls kleiner adsorbierter Mengen gibt zur Diskussion einer Reihe wichtiger Fragen Anlaß.

Die Betrachtung des Grenzfalls kleiner adsorbierter Mengen bietet den Vorteil, daß in diesem Falle die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle nur einen kleinen Bruchteil des Raumes erfüllen, in dem die Adsorptionskräfte wirken; und weiter, daß wir auch

keine Rücksicht auf die Kräfte zu nehmen brauchen, welche die in diesem Raume befindlichen Moleküle aufeinander ausüben. Denn es wird dann nur sehr selten vorkommen, daß die Moleküle nahe genug beieinander sind, um sich gegenseitig Raum wegzunehmen und um merkliche Kraftwirkungen aufeinander auszuüben. Die spätere Berücksichtigung dieser Einflüsse wird zeigen, daß sie in der Grenze für kleine adsorbierte Mengen tatsächlich verschwinden. Wir brauchen deshalb in diesem Grenzfalle nur auf die Kräfte zwischen dem Adsorbens und den in der Nähe der Oberfläche befindlichen Molekülen Rücksicht zu nehmen und können dann das Gas nicht nur in großer Entfernung von der Oberfläche, sondern auch in dem Raum, wo die Adsorptionskräfte wirken, sozusagen als ideal ansehen. Die Betrachtung des Grenzfalles kleiner adsorbierter Mengen wird ferner am ehesten Rückschlüsse auf die Adsorptionskräfte zu machen gestatten.

Den Kräften zwischen dem Adsorbens und den Gasmolekülen wollen wir nun zunächst, um darüber keine speziellen Voraussetzungen zu machen, wie gesagt, in der allereinfachsten Weise Rechnung tragen. Wir setzen dabei der Einfachheit halber zunächst eine ebene Oberfläche voraus.

Da wir wissen, daß die Molekularkräfte nur über Strecken wirken, welche mit den Dimensionen der Moleküle vergleichbar sind, so werden wir anzunehmen haben, daß die Kräfte nur in sehr kleinen Abständen von der Oberfläche wirksam sind. Wir wollen zunächst die Kraft als unabhängig von der Stelle der Oberfläche, von der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche und auch als unabhängig von der Temperatur voraussetzen. Weiter nehmen wir Kugelgestalt der Moleküle an. Die auf ein in der Nähe der Oberfläche befindliches Molekül ausgeübte Kraft wird dann allein vom Abstande des Kugelmittelpunktes von der Oberfläche abhängen. Nun haben wir nach unseren allgemeinen Kenntnissen über die Molekularkräfte folgenden qualitativen Verlauf für die Kraft in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche zu erwarten: Mit der Annäherung des Moleküls an die Oberfläche wird eine anziehende Kraft auftreten, die mit der Annäherung stark zunimmt, dann wieder abnimmt, um für eine bestimmte Entfernung Null zu werden und bei weiterer Annäherung sehr rapide in eine stark abstoßende Kraft überzugehen.

Statt den Verlauf der Kraft in Abhängigkeit vom Abstande zu betrachten, ist es zweckmäßig, den diesem Verlauf entsprechenden Verlauf der potentiellen Energie zu benutzen. Die potentielle Energie an einer Stelle ist gegeben als die Arbeit, die geleistet werden muß, um das Molekül aus großer Entfernung, wo keine Kraft wirkt, an die betreffende Stelle zu bringen. Ist $\varphi^*(z)$[1]) diese potentielle Energie als Funktion des Abstandes z, so berechnet sich daraus die Kraft $K(z)$ zu:

$$K(z) = -\frac{d\varphi^*(z)}{dz}.$$

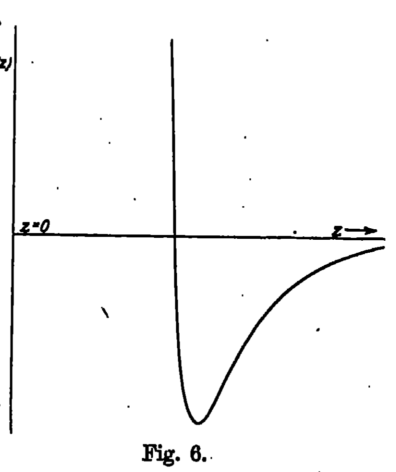


Fig. 6.

Dem oben skizzierten Verlauf der Kraft entspricht dann ein Verlauf der potentiellen Energie, wie er durch die Kurve von Fig. 6 dargestellt ist: die potentielle Energie wird bei Annäherung zuerst immer stärker negativ (entsprechend dem, daß hier bei der Annäherung infolge der anziehenden Kräfte Arbeit gewonnen wird), geht dann durch ein Minimum (wo die Kraft Null ist), um bei noch weiterer Annäherung sehr schnell zu großen positiven Werten überzugehen (abstoßende Kräfte).

Einmal um von dem quantitativ zunächst unbekannten Verlauf dieser Kurve unabhängig zu sein, andererseits um die orientierenden Überlegungen zu vereinfachen, ersetzen wir den wirklichen Potentialverlauf durch einen schematischen[2]): Bei Annäherung bis zu einem gewissen Abstand $z = \delta$ sei zunächst die potentielle Energie Null,

---

[1]) Der Stern bedeutet, daß sich die Energie auf ein Molekül bezieht, im Gegensatz zu den früher auf ein Mol bezogenen Größen.

[2]) Dieser Ansatz ist von P. Debye angegeben und findet sich in der Dissertation von E. Jaquet, Theorie der Adsorption von Gasen, Zürich 1925; abgedruckt in den Fortschr. d. Chem., Physik u. phys. Chem. *18*, 1. 1925, Nr. 7. Der Ansatz, die aus ihm erhaltenen Resultate und die daraus gezogenen Folgerungen stimmen weitgehend überein mit den Überlegungen von Williams (Proc. Roy. Soc. London A. *96*, 287, 298. 1920). Er ist insofern weniger speziell als der von Williams, als er keine Annahme über die Energiefunktion macht.

springe dann bei diesem Abstand $z = \delta$ plötzlich a tiven Wert $-\varphi^{*}$[1]), den sie bis zum Abstand $z = d$ dort plötzlich positiv ∞ zu werden. Dieser Ersatz Verlaufs durch einen schematischen wird um so ehe je stärker die potentielle Energie mit der Annäherung je schneller bei weiterer Annäherung die potentie großen positiven Werten übergeht.

Der Abstand δ definiert uns die „*Wirkungsweite*" d kräfte, der Abstand d den „*Molekülradius*" der als ha zusehenden Gasmoleküle. Dieses Bild entspricht also in der kinetischen Gastheorie gebräuchlichen, in w Moleküle als harte Kugeln ansieht und die gegen zwischen ihnen durch Einführung einer „*Wirkungssp* nung setzt. Dimensionen sphäre von nung der messer sind, dies auch hi kungsweite haben.

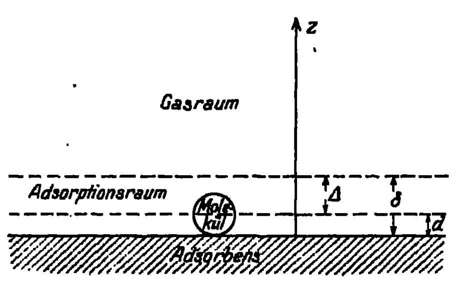


Fig. 7.

Legen wir ständen d zur Oberfläc schließen diese denjenigen Raum ein, in welchem potentielle Energie $-\varphi^{*}$ besitzt; er hat die Dic Wir wollen diesen Raum den „*Adsorptionsraum*" n in größerem Abstand befindlichen Raum, wo die pot Null ist, den „*Gasraum*" (s. Fig. 7).

Auf Grund dieses Bildes kann nun leicht nach ein Satze der Statistik die pro cm² adsorbierte Meng werden, wenn wir noch annehmen, daß die mitt Energie der Moleküle im Adsorptionsraum dieselb raum sei, d. h. daß wir die klassische Statistik können.

[1]) φ^{*} ist also der Absolutwert der jetzt in der Schicht gesehenen negativen potentiellen Energie.

Haben wir insgesamt N^* Moleküle des Gases, ist V' das gesamte Volumen des Gasraumes[1]), gerechnet bis zum Abstand δ von der Oberfläche, O die Oberfläche des Adsorbens, $O\Delta$ also das Volumen des Adsorptionsraumes, so fragen wir danach, wie sich für den Gleichgewichtsfall diese N^* Moleküle auf den Adsorptionsraum und den Gasraum verteilen. Nennen wir N_a^* die Anzahl der im Adsorptionsraum und N_f^* die Anzahl der im Gasraum befindlichen (der „freien") Moleküle, so gilt nach jenem allgemeinen Satze (Maxwell-Boltzmannsches Prinzip) für diese Verteilung[2]):

$$\begin{aligned} N_a^* &= C \cdot e^{\frac{\varphi^*}{kT}} \cdot O\Delta \\ N_f^* &= C \cdot V'. \end{aligned} \tag{67}$$

Dabei ist C eine Konstante, die dadurch bestimmt wird, daß

$$N_a^* + N_f^* = N^*$$

sein muß. $k = R/\mathsf{N} = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg ist die Boltzmannsche Konstante (R Gaskonstante, N Loschmidtsche Zahl).

Die potentielle Energie eines Moleküls im Gasraum ist dabei gleich Null gesetzt, was für ideale Gase zutrifft. Ferner ist, wie gesagt, vorausgesetzt, daß die mittlere kinetische Energie der Moleküle im Adsorptionsraum dieselbe wie im Gasraum sei.

Eliminiert man C aus (67), so wird:

$$\frac{N_a^*}{O\Delta} = \frac{N_f^*}{V'}\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}; \tag{67a}$$

oder, wenn wir die pro cm² Oberfläche im Adsorptionsraum befindliche Anzahl Moleküle mit $\mathfrak{n}_a^*$ und die pro cm³ im Gasraum befindliche Anzahl mit n^* bezeichnen:

$$\mathfrak{n}_a^* = n^* \cdot \Delta \cdot e^{\frac{\varphi^*}{kT}}. \tag{67b}$$

Die Gleichgewichtsbedingung enthält also die Größe des Volumens und der Oberfläche nicht, wie es sein muß.

Früher hatten wir die pro cm² adsorbierte Menge $\mathfrak{a}^*$ definiert als die Anzahl Moleküle, welche pro cm² Oberfläche mehr vorhanden ist, als im unmittelbar bis an die Oberfläche reichenden Volumen

[1]) Wir bezeichnen dies Volumen mit V', weil wir früher mit V das bis unmittelbar an die Oberfläche reichende Volumen bezeichnet hatten. Es ist $V' = V - \delta \cdot O$.

[2]) Dabei ist von der endlichen Ausdehnung der Moleküle abgesehen.

vorhanden wäre, wenn überall dieselbe Dichte wie im Gase herrschte. Es gilt also:

$$\begin{aligned} O\mathfrak{a}^* + n^* V &= N \\ O\mathfrak{n}_a^* + n^* V' &= N \\ V - V' &= \delta \cdot O. \end{aligned} \tag{68}$$

Daraus folgt:

$$\mathfrak{a}^* = \mathfrak{n}_a^* - n^* \cdot \delta, \tag{69}$$

d. h. es ist die adsorbierte Menge $\mathfrak{a}^*$ gleich der im Adsorptionsraum befindlichen Anzahl $\mathfrak{n}_a^*$ Moleküle, weniger der Anzahl $n^* \cdot \delta$ Moleküle, die in dem Raum von der Höhe δ vorhanden wären, wenn dort dieselbe Dichte wie im Gasraum herrschte.

Mithin wird nach (67b) und (69):

$$\mathfrak{a}^* = n^* \left[\varDelta \cdot e^{\frac{\varphi^*}{kT}} - \delta\right]. \tag{70}$$

Ist die Dichte im Adsorptionsraum groß gegenüber der Dichte im Gasraum, was der Fall ist, wenn $e^{\frac{\varphi^*}{kT}} \gg 1$, dann kann $n^* \delta$ neben $\mathfrak{n}_a^*$, oder, was dasselbe ist, δ neben $\varDelta\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}$, vernachlässigt werden; wir können dann $\mathfrak{n}_a^*$ mit $\mathfrak{a}^*$ identifizieren und statt (70) auch schreiben:

$$\mathfrak{a}^* = n^* \varDelta\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}. \tag{71}$$

Die adsorbierte Menge nimmt also bei konstanter Temperatur proportional der Dichte zu. Die Zunahme ist durch die Dicke $\varDelta$ des Adsorptionsraumes und das Verhältnis des Absolutwertes φ^* der potentiellen Energie zur mittleren Energie der Temperaturbewegung gegeben.

Rechnen wir $\mathfrak{a}$ und n in Anzahl Mole und beziehen ferner auch die Energie auf ein Mol, indem wir setzen: $\varphi = \varphi^* \mathbf{N}$, so wird:

$$\mathfrak{a} = n \varDelta \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}. \tag{71a}$$

Der Absolutwert φ der potentiellen Energie $-\varphi$ wird sehr nahe gleich dem Absolutwert $\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ des auf ein adsorbiertes Mol entfallenden Energieüberschusses $\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u}$, den wir früher eingeführt hatten. Wir werden φ auch kurz als „Adsorptionsenergie" bezeichnen.

Dies ergibt sich leicht folgendermaßen: Früher [vgl. (28)] hatten wir für die Energie des Systems angesetzt:

$$U = U_{\text{Adsorbens}} + n\bar{u}V + \mathfrak{a}\bar{\mathfrak{u}}O.$$

Hier haben wir:

$$U = U_{\text{Adsorbens}} + n\,\bar{u}\,V' + \mathfrak{n}_s\,(\bar{u} - \varphi)\,O.$$

Setzt man $V - V' = \delta \cdot O$ und $\mathfrak{a} = \mathfrak{n}_s - n \cdot \delta$ hierin ein, so folgt durch Gleichsetzen beider Ausdrücke:

$$(\bar{\mathfrak{u}} - \bar{u})\,(n\,\delta - \mathfrak{n}_s) = \mathfrak{n}_s\,\varphi$$

oder

$$\varphi = (\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}})\left(1 - \frac{n\,\delta}{\mathfrak{n}_s}\right).$$

Dies wird nach (67b):

$$\varphi = (\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}})\left[1 - \frac{\delta}{\Delta}\,e^{-\frac{\varphi}{RT}}\right].$$

Also können, wenn $\delta \cdot n \ll \mathfrak{n}_s$ ist (was der Fall, wenn $\varphi \gg RT$), die Größen φ und $\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ identifiziert werden.

Die molekulartheoretische Betrachtungsweise liefert also mehr als die thermodynamische. Aus letzterer konnten wir nur auf einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdichte (bei konstanter adsorbierter Menge) und der Adsorptionsenergie schließen. Hier haben wir — soweit die vereinfachenden Voraussetzungen zutreffen — die vollständige thermische Adsorptionsgleichung erhalten. Wir hätten die hier durchgeführte Ableitung des Adsorptionsgleichgewichts auch so darstellen können, daß wir nicht von dem fertigen MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip ausgegangen wären, sondern von der Wurzel dieses Satzes, der Identität der Entropie eines Zustandes mit dem Logarithmus seiner Wahrscheinlichkeit. Wir wären dann durch Berechnung des wahrscheinlichsten Zustandes unter Zugrundelegung der hier benutzten Annahmen zu einem Ausdruck für die Entropie eines im Adsorptionsraum befindlichen Mols gekommen, aus welchem sich dann unter Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung dasselbe Resultat ergeben hätte, wie es oben durch direkte Anwendung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Satzes erhalten wurde.

Analog dem Ausdruck

$$\bar{f} = c_v\,(T - T\log T) + R\,T\log n + \bar{u}_0 - \bar{s}_0\,T \qquad (72)$$

[vgl. (50)] für die freie Energie eines Mols eines idealen Gases ergibt sich für die freie Energie eines im Adsorptionsraum befindlichen Mols der Ausdruck[1]):

$$\bar{\mathfrak{f}} = c_v\,(T - T\log T) + R\,T\log\mathfrak{a} + \bar{\mathfrak{u}}_0 - \bar{\mathfrak{s}}_0\,T. \qquad (72a)$$

[1]) Hierbei ist $\mathfrak{n}_s$ mit $\mathfrak{a}$, und φ mit $\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ identifiziert, was ohne wesentliche Bedeutung ist.

Dabei ist wieder vorausgesetzt, daß das Gas auch im Adsorptionsraum als ideal angesehen werden kann, d. h. daß das gesamte Volumen des Adsorptionsraumes groß ist gegenüber dem Volumen, das die darin befindlichen Moleküle einnehmen, und daß die dort befindlichen Moleküle keine Kräfte aufeinander ausüben.

Nimmt man die Energiegleichungen hinzu:

$$\bar{u} = c_v T + \bar{u}_0; \qquad \bar{\mathfrak{u}} = \bar{u} - \varphi = c_v T + \bar{u}_0 - \varphi, \tag{72b}$$

so daß:

$$\bar{\mathfrak{u}}_0 = \bar{u}_0 - \varphi,$$

so wird nach (72), (72a), (72b) die Gleichgewichtsbedingung (48):

$$\mathfrak{a} = e^{\frac{\bar{\mathfrak{s}}_0 - \bar{s}_0}{R}} e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot n. \tag{73}$$

Die statistische Berechnung der Differenz der Entropiekonstanten liefert ferner für $\bar{\mathfrak{s}}_0 - \bar{s}_0$ den Ausdruck:

$$\bar{\mathfrak{s}}_0 - \bar{s}_0 = R \log \Delta, \tag{73a}$$

wo Δ die Dicke des Adsorptionsraumes ist, so daß man natürlich zu derselben Formel wie bei direkter Anwendung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Satzes gelangt.

Man sieht hieraus übrigens die gelegentlich der Thermodynamik der Adsorption (S. 47) gemachte Bemerkung bestätigt, daß die Kenntnis der Zustandsgleichungen der adsorbierten Schicht und des Gases nicht genügt, das Adsorptionsgleichgewicht zu berechnen. Denn in den thermischen Zustandsgleichungen, die sich durch Differentiation aus $\bar{f}$ bzw. $\bar{\mathfrak{f}}$ ableiten, kommen die Entropiekonstanten s_0, $\mathfrak{s}_0$ nicht vor. Es ist nämlich:

$$p = -f + n\frac{\partial f}{\partial n} = n^2 \frac{\partial \bar{f}}{\partial n} = nRT, \qquad \Delta\sigma = \mathfrak{f} - \mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} = -\mathfrak{a}^2 \frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial \mathfrak{a}} = -\mathfrak{a} R T,$$

so daß die Differenz der Entropiekonstanten in der Tat nicht aus den Zustandsgleichungen bestimmt werden kann.

Diskutieren wir nun die Gleichung (71a) für die adsorbierte Menge als Funktion von Moldichte n und Temperatur T an Hand des Experiments. Die Gleichung verlangt zunächst, wie schon erwähnt, *bei konstanter Temperatur Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte*[1]). Aus den bereits früher angeführten Beispielen

[1]) Man sagt daher auch, die Adsorption gehorcht bei kleinen Gasdichten (Drucken) dem HENRYschen Gesetz. Dieses sagt bekanntlich aus, daß bei konstanter Temperatur die von Flüssigkeiten gelösten (absorbierten) Gasmengen der Dichte (dem Druck) des Gases proportional sind, sofern das Gas in Lösung sich im selben Molekularzustand befindet wie im Gase. Daraus hat man früher öfters schließen wollen, auch den Vorgang, den wir jetzt als Adsorption bezeichnen, als einen Lösungsvorgang des Gases im Adsorbens ansehen zu müssen. Die gemeinsame Form der Gesetzmäßigkeit beruht aber nicht auf der gleichartigen Natur der beiden Vorgänge, sondern hat ihren

(s. Fig. 1, 2, 5) ersehen wir, daß für genügend kleine adsorbierte Mengen (und damit Dichten) diese Forderung erfüllt ist. Dabei ist das Dichtegebiet, in welchem diese Proportionalität vorhanden ist, von der Temperatur abhängig; und zwar in dem Sinne, daß schon bei um so kleineren Dichten Abweichungen von der Proportionalität auftreten, je tiefer die Temperatur ist. Das steht ganz im Einklang mit der bei der Ableitung der Gleichung gemachten Voraussetzung, daß das Gas im Adsorptionsraum als ideal angesehen werden könne. Wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, wird von der Dichte des Gases im Adsorptionsraum, d. h. der adsorbierten Menge abhängen. Da diese bei gleicher Dichte im Gasraum nach (71a) mit abnehmender Temperatur stark zunimmt, so werden bei gleichen Dichten die Abweichungen vom idealen Verhalten des Gases im Adsorptionsraum um so stärker hervortreten, je tiefer die Temperatur ist. Dasselbe wird damit für die Abweichungen von der Proportionalität zwischen $\mathfrak{a}$ und n gelten. Es wird also das Dichtegebiet, in welchem Proportionalität besteht, mit abnehmender Temperatur auf einen immer kleiner werdenden Bereich zusammenschrumpfen. Dieser kann für genügend tiefe Temperaturen auf so kleine Dichten beschränkt sein, daß der lineare Anstieg praktisch nicht mehr beobachtet werden kann.

Betrachten wir weiter die *Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge bei konstanter Dichte.* Dabei beschränken wir uns hier selbstverständlich auf das Dichtegebiet, in welchem Proportionalität zwischen $\mathfrak{a}$ und n besteht. Dann wird es auf den Wert der Dichte für die Temperaturabhängigkeit insoweit nicht ankommen, als nur das Verhältnis

$$\frac{\mathfrak{a}}{n} = \Delta \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} \tag{74}$$

temperaturabhängig ist. Wir bezeichnen dieses Verhältnis, welches also die Anfangsneigung der Isothermen, d. h. die Tangente an die Isothermen im Nullpunkt, darstellt, mit $\mathfrak{y}$ und betrachten seine Abhängigkeit von der Temperatur. Bilden wir den Logarithmus dieses Verhältnisses, so wird:

$$\log \mathfrak{y} = \log \frac{\mathfrak{a}}{n} = \log \Delta + \frac{\varphi}{RT}. \tag{75}$$

Grund nur darin, daß in beiden Fällen die Kräfte zwischen den adsorbierten bzw. gelösten Molekülen untereinander und ihre Raumerfüllung nicht in Betracht kommen. Wir wollen deshalb vermeiden, bei der Adsorption vom Henryschen Gesetz zu sprechen.

Trägt man also log $\mathfrak{y}$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur auf, so sollte sich eine gerade Linie ergeben, welche auf der Ordinatenachse (log $\mathfrak{y}$-Achse) die Strecke log Δ abschneidet, und deren Neigung durch φ/R, d. h. durch das Verhältnis der Adsorptionsenergie zur Gaskonstanten gegeben ist.

Leider liegen keine Beobachtungen vor, welche eine Anwendung der Formel in vollem Umfange gestatten. Denn diese Anwendung würde einmal verlangen, daß die pro cm^2 adsorbierte Menge a bekannt ist, d. h. daß es sich um Adsorptionsversuche bei bekannter Oberfläche handelt. Weiter müßten sich die Beobachtungen auf das Gebiet kleiner Dichten erstrecken, wo Proportionalität zwischen a und n besteht. Diese Bedingungen sind zwar bei den erwähnten LANGMUIRschen Versuchen erfüllt. Andererseits aber verlangt die vollständige Anwendung der Formel, daß die Isothermen für eine Reihe von Temperaturen gemessen wurden, denn nur dann kann geprüft werden, ob sich wirklich bei Auftragung von log $\mathfrak{y}$ als Funktion von $1/T$ eine gerade Linie ergibt. Leider erfüllen die LANGMUIRschen Versuche diese zweite Bedingung nicht, da sie sich nur auf die Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei zwei Temperaturen (90° und 155° abs.) erstrecken. Es wäre deshalb von großer Wichtigkeit, wenn Versuche von der Art der LANGMUIRschen bei einer größeren Reihe von Temperaturen ausgeführt würden.

Versuche über Adsorption bei unbekannter Oberfläche (an porösen Körpern) hingegen liegen genügend vor. Aber sie gestatten nur eine Prüfung der Temperaturabhängigkeit und damit eine Bestimmung von φ, nicht aber eine direkte Entscheidung der wichtigen Frage nach der Dicke Δ des Adsorptionsraumes. Aus ihnen kann vielmehr zunächst nur auf das Volumen des Adsorptionsraumes pro g Adsorbens geschlossen werden. Wir wollen dieses Volumen das „*spezifische Adsorptionsvolumen*" nennen. Bezeichnen wir, wie früher, mit Ω die adsorbierende Oberfläche von 1 g Adsorbens, so kann nur die von 1 g Adsorbens adsorbierte Menge bestimmt werden, und dementsprechend die Größe $y = a/n = \Omega\mathfrak{y}$. Für diese ergibt sich:

$$\log y = \log \frac{a}{n} = \log \Delta\,\Omega + \frac{\varphi}{RT}. \tag{76}$$

Trägt man also $\log y$ als Funktion von $1/T$ auf, so sollte sich eine gerade Linie ergeben, die auf der $\log y$-Achse den Logarithmus des spezifischen Adsorptionsvolumens $\Delta\Omega$ abschneidet[1]), und deren Neigung wieder durch φ/R gegeben ist.

Wir wollen zunächst die Temperaturabhängigkeit von $\log y$ betrachten, stellen also die Frage nach der Schichtdicke bzw. dem spezifischen Adsorptionsvolumen für den Augenblick zurück.

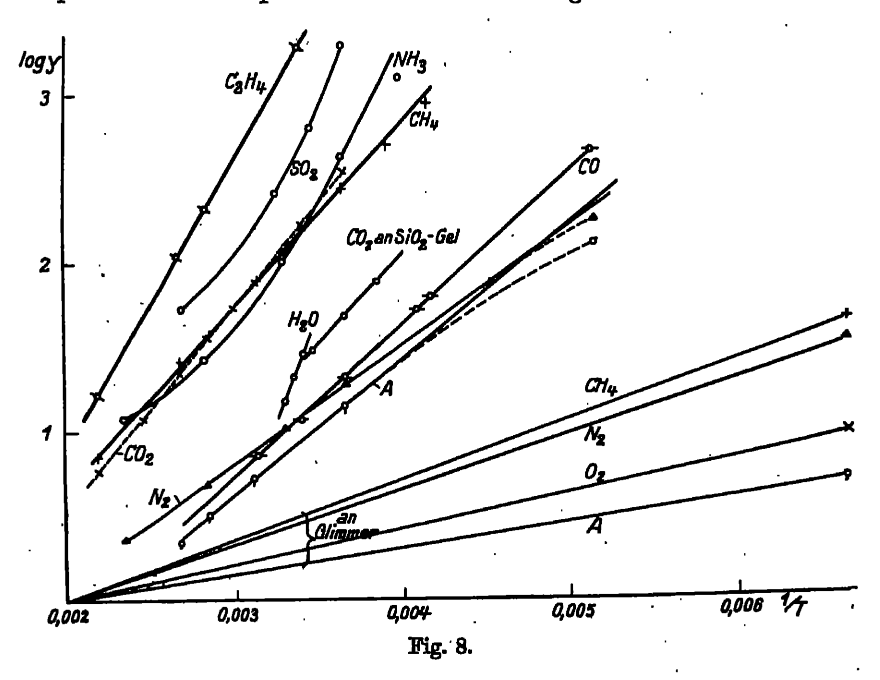


Fig. 8.

In Fig. 8 ist $\log y$ (und zwar der BRIGGsche Logarithmus) für eine Reihe von Gasen und für verschiedene Adsorbentien als Funktion von $1/T$ aufgetragen[2]). Die Werte von y sind dabei die Anfangstangenten

[1]) Der Ausdruck $\Delta\Omega$ für das spezifische Adsorptionsvolumen setzt zwar zunächst voraus, daß die Hohlräume des porösen Körpers so groß sind, daß von einer Krümmung der Oberfläche abgesehen werden kann, und sich die Adsorptionsräume benachbarter Flächen nicht überdecken. Gemäß der Art der Ableitung unserer Formel (71a) gilt aber (76) auch unabhängig von dieser Voraussetzung, wenn man statt $\Delta\Omega$ das spezifische Adsorptionsvolumen setzt.

[2]) Wir entnehmen diese Figur der Dissertation von JAQUET, l. c. S. 55, unter [2]). Eine entsprechende Figur findet sich bei WILLIAMS, l. c. S. 55, unter [2]).

der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Isothermen. Nötigenfalls wurden diese durch Extrapolation bestimmt. Den Kurven liegen folgende experimentellen Untersuchungen zugrunde:

1. HOMFRAY[1]): He, A, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 an Holzkohle. (He ist in der Figur nicht eingezeichnet.)
2. TITOFF[2]): N_2, NH_3 an Kokosnußkohle.
3. GUSTAVER[3]): Überhitzter Wasserdampf an Tierkohle.
4. PATRIK[4]): CO_2, SO_2 an Kieselsäuregel.
5. LANGMUIR[5]): A, N_2, O_2, CH_4 an Glimmer.

Bei den LANGMUIRschen Versuchen sind nur die der Temperatur $T = 155°$ $(1/T = 0{,}00645)$ entsprechenden Werte eingetragen. Die Neigung der hier eingezeichneten Geraden ist durch die Verbindung dieser Punkte mit den außerhalb der Figur bei $1/T = 1/90 = 0{,}0111$ liegenden Punkten gegeben. Die Geraden sind dabei, da es uns hier nur auf ihre Neigung ankommt, parallel zu sich verschoben, so daß sie durch den linken Eckpunkt der Figur gehen.

Die Figur zeigt, daß für eine Reihe von Gasen tatsächlich sehr nahe gerade Linien erhalten werden, deren Neigung von Gas zu Gas variiert. Deutlich gekrümmt sind insbesondere die Kurven für NH_3 (an Kohle) und SO_2 (an Kieselsäuregel). Eine geringere Krümmung, und zwar im umgekehrten Sinne, scheinen für tiefere Temperaturen die Kurven für A und N_2 (an Kohle) aufzuweisen. Doch ist die Realität dieser Krümmung unsicher, da für tiefe Temperaturen die Anfangstangenten der Isothermen nicht genau bestimmt werden können. Für Wasserdampf (an Kohle) und CO_2 (an Kieselsäuregel) liegen die verschiedenen Beobachtungstemperaturen zu nahe beieinander, um die Frage nach der Geradlinigkeit entscheiden zu können. Die LANGMUIRschen Versuche erlauben, wie schon erwähnt, keine Prüfung der Geradlinigkeit, da sie nur bei zwei Temperaturen vorgenommen wurden.

Es ist bemerkenswert, daß gerade bei NH_3 und SO_2 eine ausgesprochene Krümmung der Kurven auftritt, die wir auf Grund un-

[1]) I. F. HOMFRAY, Zs. f. phys. Chem. *74*, 129. 1910.
[2]) A. TITOFF, Zs. f. phys. Chem. *74*, 641. 1910.
[3]) B. GUSTAVER, Dissertation Stockholm 1922; abgedruckt Kolloidchem. Beihefte XV.
[4]) W. A. PATRIK, Journ. Amer. Chem. Soc. *39*, 1828. 1917.
[5]) I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. *40*, 1362. 1918.

seres Bildes als eine Temperaturabhängigkeit der potentiellen Energie deuten könnten. Wir werden hierauf zurückkommen, wenn wir die elektrische Natur der Adsorptionskräfte diskutieren. Von diesem Standpunkte hätte man insbesondere auch für Wasserdampf eine Krümmung im selben Sinne zu erwarten.

Eine Sonderstellung nimmt der Wasserstoff ein [Versuche von TITOFF an Kohle; in der Figur nicht eingezeichnet]. Für diesen sind die Isothermen bei den drei Temperaturen 194°, 273°, 353° abs. gemessen. Auch für diesen besteht für kleine adsorbierte Mengen zweifellos Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte. Trägt man $\log y = \log a/n$ als Funktion von $1/T$ auf, so erhält man eine stark (im entgegengesetzten Sinne wie bei NH_3 und SO_2) gekrümmte Kurve. Wir lassen es dahingestellt, ob dies im Zusammenhang mit der von McBAIN[1]) gemachten Feststellung steht, daß es sich bei H_2 nicht um eine reine Adsorption handle, oder ob zur Erklärung dieser Tatsache andere Gründe ausreichen, die wir bei der Verbesserung unseres bisherigen Ansatzes diskutieren wollen. Zur Entscheidung der Frage wäre die Kenntnis der Adsorptionsisothermen bei einer größeren Reihe von Temperaturen wünschenswert.

Betrachten wir zunächst diejenigen Gase, für welche $\log y(1/T)$ eine gerade Linie ergibt. Aus den Neigungen dieser Geraden ergeben sich für diese die Werte von φ in cal/Mol bzw. von φ^* in erg/Molekül[2]), wie sie in der folgenden Tabelle 3 eingetragen sind. Für die bei tieferen Temperaturen schwach gekrümmten Kurven von A und N_2 an Kohle wurde dabei die Neigung für größere Werte von T, wo die Kurven geradlinig sind, genommen, für die den LANGMUIRschen Versuchen entsprechenden Kurven die geradlinige Verbindung der Punkte für die beiden Temperaturwerte. Die hieraus resultierenden Werte sind infolgedessen ziemlich unsicher.

In der zweiten Spalte der Tabelle ist noch die kritische Temperatur für die verschiedenen Gase eingetragen. Ferner findet sich noch für jedes Gas und Adsorbens eine „charakteristische Temperatur" Θ angegeben. Diese hat folgende Bedeutung: Für die Temperatur-

[1]) J. W. McBAIN, l. c. S. 3, unter [1]).
[2]) Dabei ist zu beachten, daß in der Figur der BRIGGsche log eingetragen ist. 1 Erg/Molekül $= 6{,}06 \cdot 10^{23}/4{,}188 \cdot 10^{7} = 1{,}448 \cdot 10^{16}$ cal/Mol.

Tabelle 3.

Gas	Krit. Temp. T_k ° abs.	Adsorbens Kohle				Adsorbens Kieselsäuregel				Adsorbens Glimmer			
		φ^* erg/Molekül	φ cal/Mol	Θ	Θ/T_k	φ^* erg/Molekül	φ cal/Mol	Θ	Θ/T_k	φ^* erg/Molekül	φ cal/Mol	Θ	Θ/T_k
He	6	$0{,}425 \cdot 10^{-13}$	615	310	52	—	—	—	—	—	—	—	—
O_2	155	—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}68 \cdot 10^{-13}$	985	495	3
N_2	127	$2{,}23 \cdot 10^{-13}$	3230	1630	13	—	—	—	—	1,03 „	1490	752	6
A	153	2,48 „	3590	1810	12	—	—	—	—	0,48 „	695	350	2,5
CO	137	2,82 „	4080	2060	15	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_4	191	3,36 „	4870	2450	13	—	—	—	—	$1{,}11 \cdot 10^{-13}$	1610	811	4
CO_2	304	3,84 „	5560	2800	9	$3{,}32 \cdot 10^{-13}$	4800	2420	8	—	—	—	—
C_2H_4	283	4,97 „	7200	3620	13	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2O	647	8,55 „	12400	6240	10	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_2	430	—	—	—	—	$3{,}80 \cdot 10^{-13}$	5500	2770	6,5	—	—	—	—

abhängigkeit von $\log y$ kommt es wesentlich an auf das Verhältnis $\varphi^*/kT = \varphi/RT$ der Adsorptionsenergie zur mittleren Energie der Temperaturbewegung. Die charakteristische Temperatur gibt nun diejenige Temperatur an, für welche diese beiden Energiebeträge einander gleich werden, und ist also definiert durch:

$$\Theta = \frac{\varphi^*}{k} = \frac{\varphi}{R}. \qquad (77)$$

Sie ist mithin auch gleich der Neigung der $\log y$ - $(1/T)$ - Geraden.

Betrachten wir das Verhältnis Θ/T_k von charakteristischer zu kritischer Temperatur (ebenfalls in der Tabelle angegeben) für die verschiedenen Gase an Kohle, so sehen wir, daß dieses Verhältnis immer von derselben Größenordnung ist[1]. (Eine auffällige Ausnahme macht Helium.) Qualitativ kann man sagen, daß in der Regel die charakteristische Temperatur für ein Gas um so höher (d. h. seine Adsorptionsenergie um so größer) ist, je höher die kritische Temperatur des Gases liegt. Aber diese Regel gilt nicht quantitativ. So hat z. B. A eine höhere kritische Temperatur, aber eine niedrigere charakteristische Temperatur als CO. [Die Beobachtungen

[1] Vgl. R. Lorenz und A. Landé, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. *125*, 47. 1922.

für diese beiden Gase sind vom selben Beobachter (HOMFRAY) an Kohle derselben Art ausgeführt.] Aus der soeben erwähnten Regel schließt man, daß zwischen der Adsorbierbarkeit der Gase und ihrer Kondensierbarkeit ein gewisser Parallelismus besteht, den man mit ARRHENIUS[1]) und anderen darin sehen wird, daß es ihrem Wesen nach dieselben Kräfte sind, welche zwischen den Molekülen untereinander und zwischen den Molekülen des Gases und dem Adsorbens zur Wirkung kommen.

Es zeigt sich ferner eine Abhängigkeit vom Adsorbens in dem Sinne, daß für ein und dasselbe Gas die Adsorptionsenergie in der Reihenfolge Glimmer, Kieselsäuregel, Kohle zunimmt, wenigstens soweit Beobachtungen über dieselben Gase an den verschiedenen Adsorbentien vorliegen.

Wenden wir uns nun der Frage nach der *Dicke des Adsorptionsraumes* bzw. nach der *Größe des spezifischen Adsorptionsvolumens* zu.

Nehmen wir zunächst die LANGMUIRschen Versuche an Glimmer. Aus diesen würden wir auf Δ schließen können, wenn wir sicher wären, daß die $\log \mathfrak{y}$-$(1/T)$-Kurven für die verschiedenen Gase wirklich gerade Linien sind. Nimmt man dies an und bestimmt für ein Gas den Schnittpunkt der geradlinigen Verbindungslinie der beiden vorhandenen $\log \mathfrak{y}$-Werte mit der $\log \mathfrak{y}$-Achse, so kommt man zu Werten von Δ, welche unwahrscheinlich groß sind[2]). (Von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} cm!) Diese Bestimmung ist aber auch sehr unzuverlässig, da wir gar nicht wissen, ob die Annahme über den geradlinigen Verlauf der Kurve zutrifft. Wir müssen also die Frage nach der Dicke des Adsorptionsraumes hier offen lassen.

Für die Kohle hingegen können wir, soweit die $\log y$-$(1/T)$-Kurven geradlinig verlaufen, auf das spezifische Adsorptionsvolumen $\Omega \cdot \Delta$ schließen. Es ergibt sich stets von der Größenordnung 10^{-2}, z. B. etwa $5 \cdot 10^{-2}$ cm³/g Kohle[3]). Es ist von Interesse, dieses

[1]) Sv. ARRHENIUS, Medd. fr. K. Vet. Akad. Nobelinst. *2*, Nr. 7. 1911.

[2]) Nimmt man mit LANGMUIR an, daß die Adsorption nur an bestimmten Stellen der Oberfläche erfolgt (s. später), so würde man auf noch größere Werte von Δ kommen.

[3]) Betrachtet man z. B. für Stickstoff die $\log y$-Gerade, und verlängert sie bis nach $1/T = 0$, so schneidet sie (außerhalb der Figur) auf der Ordinatenachse etwa die Strecke $-1{,}4$ ab. Nach (76) stellt diese Zahl den Logarithmus des spezifischen Adsorptionsvolumens $\Omega \cdot \Delta$ dar. Dieses ergibt sich danach zu etwa $4 \cdot 10^{-2}$ cm³.

Volumen mit dem Gesamtvolumen der in 1 g Kohle enthaltenen Hohlräume zu vergleichen. Aus der Aufnahmefähigkeit der Kohle für Flüssigkeiten, die die Hohlräume der Kohle ausfüllen, kann dieses Volumen, soweit es den Flüssigkeiten zugänglich ist, ermittelt werden. Es ergibt sich je nach der Art der Kohle verschieden, ist aber von der Größenordnung einige Zehntel bis 1 cm^3/g Kohle. Rechnen wir mit 0,5 cm^3/g Kohle, so schätzen wir das Verhältnis des Volumens des Adsorptionsraumes zum Volumen der Hohlräume zu etwa

$$\frac{5 \cdot 10^{-2}}{0,5} = \frac{1}{10}.$$

Es ist also nur ein Bruchteil des gesamten Hohlraumvolumens, in welchem die Adsorptionskräfte wirken.

Nehmen wir zur rohen Abschätzung alle Kapillarräume als kreiszylindrisch und von gleichem Radius an, so kann man aus diesem Resultat abschätzen, daß die Durchmesser der Hohlräume etwa 40mal größer sind als die Abstände, auf welche die Adsorptionskräfte wirken. Natürlich kann dieser rohen Abschätzung keine große Bedeutung zugeschrieben werden, da die Annahme kreiszylindrischer Kapillaren von gleichem Radius sicher nicht zutreffen wird.

Sind nämlich in 1 g Kohle kreiszylindrische Hohlräume vom Radius R und der Gesamtlänge L vorhanden, so beträgt ihr gesamtes Volumen $\pi R^2 L$, und ihre Oberfläche $2\pi RL$. Das Adsorptionsvolumen ist also, wenn $R \gg \Delta$ ist, ungefähr $2\pi RL \cdot \Delta$. Das Verhältnis beider Volumina ist etwa 1/10, und daraus ergibt sich:

$$\frac{2\Delta}{R} \cong \frac{1}{10}$$

oder, wenn wir den Durchmesser $D = 2R$ der Kapillaren einführen:

$$D \cong 40\Delta.$$

Es kann vorkommen, daß die adsorbierende Oberfläche Ω bei gleichem Adsorbens für verschiedene Gase verschieden ist. Dann nämlich, wenn so enge Hohlräume oder Hohlräume mit so engen Zugängen vorhanden sind, daß zwar kleinere Moleküle in die Hohlräume eindringen können, größeren aber der Zutritt nicht möglich ist.

Zum Schluß weisen wir darauf hin, daß nach den vorangehenden Entwicklungen die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Anfangstangente der Isothermen zu entscheiden gestattet, ob ein

großes Adsorptionsvermögen eines Körpers mit unbekannter adsorbierender Oberfläche auf eine große Adsorptionsenergie oder auf ein großes Adsorptionsvolumen (große adsorbierende Oberfläche) zurückzuführen ist.

§ 2. Versuche zu Verbesserungen des einfachsten Bildes für das Zustandekommen der Adsorption.

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß für eine Reihe von Gasen für den Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen der Ansatz einer unstetigen, temperaturunabhängigen Adsorptionsenergie, deren Vorhandensein sich auf eine gewisse Strecke Δ, die Dicke des Adsorptionsraumes, erstreckt, das Verhalten, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Anfangsneigungen der Isothermen, gut darzustellen vermag. Für einige Gase, insbesondere NH_3 und SO_2, hingegen konnte die Temperaturabhängigkeit mit Hilfe dieses einfachen Ansatzes nicht wiedergegeben werden, obwohl auch hier für kleine adsorbierte Mengen Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte vorhanden ist.

Es soll sich nun im folgenden um verschiedene Möglichkeiten handeln, diesen Ansatz zu verbessern, wobei wir uns aber immer noch auf den Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen beschränken wollen, wo das von den adsorbierten Molekülen eingenommene Volumen klein gegenüber dem Volumen des Adsorptionsraumes ist und die Kräfte der adsorbierten Moleküle aufeinander nicht in Betracht kommen.

Von vornherein kann man an folgende Möglichkeiten denken, welche eine Abweichung von dem durch jenen einfachsten Ansatz geforderten Verhalten bedingen könnten:

1. Die potentielle Energie, welche den Adsorptionskräften entspricht, nimmt kontinuierlich, nicht diskontinuierlich mit dem Abstand von der Oberfläche ab.

2. Die Oberfläche kann nicht als eben angesehen werden, sondern kann eine „Zerklüftung“ aufweisen.

3. Die potentielle Energie eines in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküls hängt nicht nur vom Abstande, sondern auch von der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche ab.

4. Infolge der molekularen Struktur des Adsorbens sind nich Punkte der Oberfläche gleichwertig, d. h. für eine bestimmte Ori rung eines in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküls ist die p tielle Energie nicht nur vom Abstande von der Oberfläche abhängig dern noch von der Stelle, senkrecht über der das Molekül sich befi

Der Einfluß der unter 1. und 2. angeführten Punkte ist bes von EUCKEN[1]) untersucht, Punkt 4 besonders von LANGMUIR[2] tont. Punkt 3 ist von LORENZ und LANDÉ[3]) untersucht, Pu und 3 ferner ausführlich in der Arbeit von JAQUET[4]) disk Auch die Arbeiten von POLANYI[5]) und die daran anschließende A von BERENYI[6]) gehen wesentlich von Punkt 1 und 2 aus. Di letzteren Arbeiten zugrunde liegende Betrachtungsweise ist abe ganz andere. Wir kommen deshalb auf die Theorie von Po — ebenso wie auf die LANGMUIRsche — noch besonders zurü

Von vornherein kann man sagen, daß die unter 1. sowie 3. und 4. aufgeführten Umstände alle in dem Sinne wirken mü daß die im Mittel einem adsorbierten Molekül zukommende p tielle Energie (absolut genommen) mit steigender Temperatur nehmen muß. Denn mit steigender Temperatur nimmt nach MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip die relative Häufigkeit derjenigen Lagen und Orientierungen zu, welchen die größere En zukommt. Die im Mittel auf ein Molekül entfallende potent Energie wird also um so größer, je höher die Temperatur ist. die Energie selber negativ ist, so heißt das für ihren Absolutw Der Absolutwert der Energie nimmt mit steigender Temperatur

Die einer solchen Abnahme entsprechende Abnahme der d rentialen Adsorptionswärme scheint durch neuere Versuche MAGNUS und BRANER[7]) über die Temperaturabhängigkeit der sorptionswärme von CO_2 an Kohle nachgewiesen zu sein.

---

[1]) A. EUCKEN, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 1914, Nr. 7, S. 345; Zs. f. Ele chem. *28*, 6. 1922.

[2]) I. LANGMUIR, l. c. S. 4, unter [1]).

[3]) R. LORENZ und A. LANDÉ, l. c. S. 66, unter [1]).

[4]) E. JAQUET, l. c. S. 55, unter [2]).

[5]) M. POLANYI, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. *16*, 1012. 1914; *18*, 55. Zs. f. Elektrochem. *26*, 370. 1920.

[6]) L. BERENYI, Zs. f. phys. Chem. *94*, 628. 1920.

[7]) A. MAGNUS und M. BRANER, l. c. S. 35, unter [1]).

Die eben angestellte Betrachtung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die innere Energie der Moleküle sich nicht ändert, d. h. daß keine chemischen Reaktionen zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Adsorbens bzw. den adsorbierten Molekülen untereinander eintreten. Die Bildung chemischer Verbindungen, d. h. die Betrachtung der Chemosorption haben wir ja für unsere hier anzustellenden Überlegungen ausgeschlossen.

Wir wollen nun diese verschiedenen Punkte der Reihe nach besprechen. Wenden wir uns zunächst dem *ersten Punkt* zu und berücksichtigen unter Festhaltung unserer übrigen vereinfachenden Annahmen die Tatsache, daß der Absolutwert der potentiellen Energie kontinuierlich mit dem Abstand abnehmen wird. Dabei werden wir nach allem, was wir über die Molekularkräfte wissen, anzunehmen haben, daß dieser Abfall sehr steil ist. Wir werden zu dem Resultat kommen, daß die Berücksichtigung dieses kontinuierlichen Energieabfalls nicht von großem Belang ist: Es ergibt sich wieder Proportionalität der adsorbierten Menge mit der Dichte bei konstanter Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit wird — wenigstens für das Gebiet relativ tiefer Temperaturen, auf welches sich meist die Beobachtungen erstrecken — verhältnismäßig wenig modifiziert. Die Art dieser Abänderung ist dabei von den Annahmen über das Gesetz für die Abhängigkeit der Energie vom Abstande abhängig, doch spielt, wie wir sehen werden, die Form dieses Gesetzes keine besonders charakteristische Rolle.

Uns soll es hier nur darauf ankommen, zu zeigen, in welchem Sinne die Berücksichtigung einer stetigen Abnahme der Energie wirkt. Wir wollen deshalb hierfür wieder einen vereinfachenden Ansatz zugrunde legen, indem wir annehmen: Bei Annäherung an die Oberfläche nimmt der Absolutwert der potentiellen Energie zu wie $1/z^\nu$, also nach einem Potenzgesetz, wo ν die Potenz des Anziehungspotentials darstellt, um plötzlich bei einem Werte $z = d$ unendlich zu werden[1]). Wir halten also daran fest, das Molekül

[1]) Man kann natürlich weiter gehen und auch das Abstoßungspotential mit einer Potenz der Entfernung ansetzen, wie das z. B. EUCKEN getan hat (Zs. f. Elektrochem. *28*, 6. 1922). Man führt dann noch eine weitere Konstante, die Abstoßungspotenz, ein. Wir sehen hier von dieser Komplikation ab. (Es geht nur die Potenz des Abstoßungspotentials als weitere Konstante ein, weil mit dem Abstand der Gleichgewichtslage, der an Stelle des Molekülradius eingeht, bei

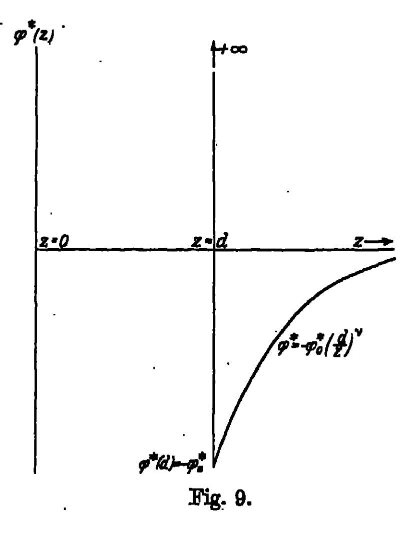


Fig. 9.

als harte Kugel anzusehen. Für das Potential können wir dann schreiben:

$$\varphi^*(z) = -\varphi_0^* \left(\frac{d}{z}\right)^\nu, \qquad (78)$$

wo $-\varphi_0^*$ der Wert von φ^* im Abstande $z = d$ ist. Es gilt dann also: Für $z \leqq d$ ist $\varphi^* = \infty$, springt bei $z = d$ auf den Wert $-\varphi_0^*$, um für $z \geqq d$ nach dem obigen Gesetz von $-\varphi_0^*$ auf Null anzusteigen. Ein solcher Verlauf ist in Fig. 9 dargestellt (vgl. dazu Fig. 6, S. 55).

Die Verteilung der Moleküle kann wieder nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip berechnet werden. Betrachten wir eine Schicht von der Dicke dz des Raumes, in welchem die Kräfte wirken, im Abstande z von der Oberfläche und nennen $n^*(z)\,dz$ die Anzahl der darin pro cm² Querschnitt enthaltenen Moleküle, so gilt für diese:

$$n^*(z)\,dz = n^* \cdot e^{-\frac{\varphi^*(z)}{kT}}\,dz = n^*\,e^{\frac{\varphi_0^*}{kT}\left(\frac{d}{z}\right)^\nu}\,dz, \qquad (79)$$

wo n^* die Anzahl Moleküle pro cm³ in großer Entfernung von der Oberfläche ist, wo keine Kräfte wirken. (Strenggenommen in unendlicher Entfernung; praktisch wird die Dichte schon in relativ kleiner Entfernung von der Oberfläche denselben Wert n^* wie in unendlicher Entfernung haben.)

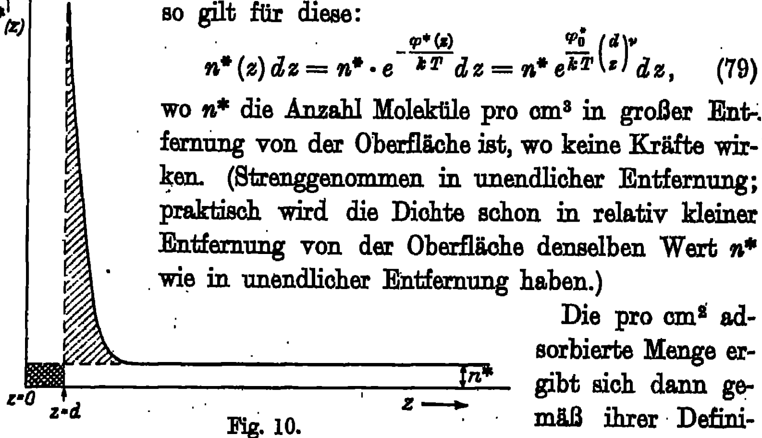


Fig. 10.

Die pro cm² adsorbierte Menge ergibt sich dann gemäß ihrer Definition als die Summe aller in den verschiedenen Abständen z in den Schichten dz enthaltenen Moleküle weniger der Anzahl, die darin vorhanden wäre,

gegebenen Potenzen des Abstoßungs- und Anziehungspotentials durch die Konstante des Anziehungspotentials auch die des Abstoßungspotentials gegeben ist.)

wenn dort überall dieselbe Dichte wie im Gase, d. h. in unendlicher Entfernung herrschte. Es wird also:

$$\mathfrak{a}^* = \int_d^\infty [n^*(z) - n^*]\, dz - n^* d. \tag{80}$$

Graphisch wird dies durch die Fig. 10 veranschaulicht, in welcher der qualitative Verlauf von $n^*(z)$ dargestellt ist. Die pro cm² adsorbierte Menge $\mathfrak{a}^*$ wird gleich dem schraffierten Flächenstück weniger dem gekreuzt schraffierten kleinen Rechteck.

Setzt man den Ausdruck (79) für die Dichteverteilung in (80) ein und vernachlässigt, was ohne weiteres geschehen darf, wenn überhaupt Adsorption beobachtet wird, $n^* d$, so wird:

$$\mathfrak{a}^* = n^* \int_d^\infty \left[e^{\frac{\varphi_0^*}{kT}\left(\frac{d}{z}\right)^\nu} - 1 \right] dz. \tag{80a}$$

Das Integral läßt sich nicht in geschlossener Form berechnen. Indessen kann man sowohl für große als auch für kleine Werte von φ_0^*/kT Näherungen dafür angeben. Für die praktisch vorkommenden Fälle spielt fast nur die Näherung für $\varphi_0^*/kT \gg 1$ eine Rolle. Wir sahen ja schon im vorigen Paragraphen, daß bei unserem dortigen Bilde φ^*/k von der Größenordnung 1000 bis einige tausend Grad sich ergab, während man nur bei Temperaturen bis einige hundert Grad beobachtet. Wir begnügen uns deshalb damit, hier für diesen Fall die erste Näherung anzugeben. Mit Hilfe einer semikonvergenten Entwicklung findet man[1]) in erster Näherung:

$$\mathfrak{y} = \frac{\mathfrak{a}^*}{n^*} = d \cdot \frac{kT}{\nu \varphi_0^*} e^{\frac{\varphi_0^*}{kT}} \quad \text{gültig für} \quad \frac{\varphi_0^*}{kT} \gg 1. \tag{81}$$

Hierin bedeutet also d den Molekül*radius*, φ_0^* den Absolutwert des Potentials bei Berührung der Oberfläche (im Abstande d) und ν die Potenz des Anziehungspotentials. Die adsorbierte Menge wird also wieder der Dichte proportional.

Rechnet man die adsorbierte Menge sowie die Dichte in Molen und bezieht das Potential auf ein Mol, so wird auch:

$$\mathfrak{y} = \frac{\mathfrak{a}}{n} = d \frac{RT}{\nu \varphi_0} e^{\frac{\varphi_0}{RT}}. \tag{82}$$

---

[1]) E. JAQUET, l. c. S. 55, unter [1]). Dort ist auch die Näherung für kleine $\frac{\varphi_0^*}{kT}$ berechnet und das Übergangsgebiet (φ_0^* vergleichbar mit kT, d. h. $\varphi_0^*/kT \cong 1$) diskutiert.

Logarithmiert man diese Gleichung, so wird:

$$\log \mathfrak{y} = \log \frac{\mathfrak{a}}{n} = \log \frac{d}{\nu} + \frac{\varphi_0}{RT} - \log \frac{\varphi_0}{RT}, \tag{83}$$

oder bei unbekannter adsorbierender Oberfläche Ω (pro g Adsorbens):

$$\log y = \log \frac{a}{n} = \log \frac{\Omega\, d}{\nu} + \frac{\varphi_0}{RT} - \log \frac{\varphi_0}{RT}. \tag{83a}$$

Da $\varphi_0/RT \gg 1$, so ist der Logarithmus dieser Größe klein gegen die Größe selber, und das letzte Glied auf der rechten Seite von (83) bzw. (83a) spielt nur die Rolle einer Korrektur.

Trägt man, wie früher, $\log y$ als Funktion von $1/T$ auf, so erhält man nicht mehr genau eine gerade Linie, sondern eine gekrümmte Kurve, und zwar wird ihre Neigung:

$$\frac{d \log y}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\varphi_0}{R} - T. \tag{84}$$

Da $\varphi_0/R \gg T$, so wird die Neigung nur wenig mit T variieren. Mit wachsendem $1/T$ (abnehmendem T) wird die Neigung größer, d. h. die $\log y$-$(1/T)$-Kurve wird schwach nach oben konkav gekrümmt sein[1]). Die Neigung ist dabei vom Exponenten des Anziehungspotentiales in dieser ersten Näherung unabhängig. Sie stellt wieder, bis auf den Faktor $1/R$, die Adsorptionsenergie dar, wie die direkte Ausrechnung zeigt. Es ist die Adsorptionsenergie[2]):

$$\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} = \varphi_0 - RT \quad [\text{gültig für } \varphi_0 \gg RT], \tag{85}$$

wo $\bar{u}$ die Energie eines im Gasraum befindlichen Mols und $\bar{\mathfrak{u}}$ den auf ein adsorbiertes Mol entfallenden Energieüberschuß bedeutet ($\bar{\mathfrak{u}} = \mathfrak{u}/\mathfrak{a}$, $\mathfrak{u}$ Energieüberschuß pro cm^2 Oberfläche). Die Adsorptionsenergie nimmt also in der Tat mit steigender Temperatur ab. Sie ergibt sich für genügend tiefe Temperaturen um RT kleiner als der Absolutwert φ_0 der potentiellen Energie bei der Berührung.

---

[1]) Für kleine Werte von $\frac{\varphi_0}{RT}$ wird die Kurve im umgekehrten Sinne gekrümmt. Wir lassen es dahingestellt, ob dies beim H_2 der Grund für die besondere Krümmung der Kurve ist (vgl. S. 65; s. darüber die Diskussion bei JAQUET, l. c. S. 55, unter [2]).

[2]) Bei EUCKEN (l. c. S. 70, unter [1]) fehlt das Glied $-RT$; es ist uns nicht klar, wie EUCKEN zu diesem abweichenden Resultat kommt. Vielleicht ist dort die isotherme Adsorptionswärme gemeint, für die gilt:

$$q_{\text{isotherm}} = q_a + RT = \bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} + RT.$$

Der angegebene Ausdruck für die Adsorptionsenergie $\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}}$ berechnet sich in folgender Weise: Ist $\varphi^*(z)$ die potentielle Energie eines Moleküls im Abstande z, $n^*(z)\,dz$ die Anzahl der dort in der Schicht dz pro cm² Oberfläche vorhandenen Moleküle, so ist die gesamte potentielle Energie pro cm² Oberfläche:

$$\int_{z=d}^{\infty} \varphi^*(z)\, n^*(z)\, dz\,.$$

Da die Energie eines freien Moleküls $\bar{u}^*$ beträgt, so ist der gesamte Energieüberschuß $\mathfrak{u}$ pro cm² Oberfläche:

$$\mathfrak{u} = \int_d^{\infty} \varphi^*(z)\, n^*(z)\, dz + \bar{u}^* \int_d^{\infty} [n^*(z) - n^*]\, dz\,,$$

und der auf ein adsorbiertes Molekül entfallende Überschuß:

$$\bar{\mathfrak{u}}^* = \frac{\mathfrak{u}}{\mathfrak{a}^*} = \frac{\int \varphi^*(z)\, n^*(z)\, dz}{\int [n^*(z) - n^*]\, dz} + \bar{u}^*\,, \tag{85}$$

da definitionsgemäß nach (80) (unter Vernachlässigung von $n^* d$):

$$\mathfrak{a}^* = \int_d^{\infty} [n^*(z) - n^*]\, dz\,.$$

Setzen wir in (85)

$$n^*(z) = n^*\, e^{-\frac{\varphi^*(z)}{kT}}$$

ein, so ist:

$$\varphi^*(z)\, n^*(z) = -k \frac{d[n^*(z)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = k - \frac{d[n^*(z) - n^*]}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\,.$$

Also wird nach (85):

$$\bar{u}^* - \bar{\mathfrak{u}}^* = \frac{k}{\mathfrak{a}^*} \frac{d\,\mathfrak{a}^*}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = k \frac{d \log \mathfrak{a}^*}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

und nach (81):

$$\bar{u}^* - \bar{\mathfrak{u}}^* = \varphi_0^* - kT$$

oder pro Mol gerechnet:

$$\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} = \varphi_0 - RT\,.$$

Dasselbe Resultat läßt sich noch einfacher thermodynamisch ableiten. Nach (53a) gilt:

$$\left(\frac{\partial \log n}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} = \frac{q_d}{RT^2}\,,$$

wo q_d die differentiale Adsorptionswärme ist. Aus (83) ergibt sich direkt:

$$\left(\frac{\partial \log n}{\partial T}\right)_{\mathfrak{a}} = \frac{\varphi_0}{RT^2} - \frac{1}{T}\,,$$

so daß:

$$q_d = \varphi_0 - RT\,.$$

Da q_d von $\mathfrak{a}$ unabhängig ist, so wird nach (38):

$$\bar{u} - \bar{\mathfrak{u}} = q_d = \varphi_0 - RT\,.$$

Kann man die Tangente der $\log y$-$(1/T)$-Kurve für verschiedene Werte von $1/T$ bestimmen, so läßt sich daraus φ_0 und damit prinzipiell auch $\frac{\Omega d}{\nu}$ bestimmen. Da aber die Krümmung der Kurven nur schwach ist und zudem noch andere Ursachen haben kann, so ist, ein Schluß auf $\frac{\Omega d}{\nu}$ praktisch nicht möglich[1]). Es ergibt sich also auch hier, wie sonst bei den Äußerungen der Molekularkräfte, daß die spezielle Form des Kraftgesetzes für die beobachtbaren Erscheinungen meist nur eine unwesentliche Rolle spielt[2]).

Man könnte versucht sein, die Krümmung der in der Figur für NH_3 und SO_2 dargestellten Kurven auf die hier besprochenen Umstände zurückzuführen. Indessen ist gerade hier die Steigung der Kurven für tiefe Temperaturen besonders groß, die Adsorptionsenergie also groß gegen die Energie der Temperaturbewegung, so daß hier die Korrektur wegen des kontinuierlichen Energieverlaufes klein ausfallen sollte. In der Tat haben wir Gründe, für die Krümmung dieser Kurven eine andere Ursache anzunehmen, welche unter Punkt 3 aufgeführt wurde, daß nämlich die potentielle Energie dieser Moleküle nicht nur vom Abstande von der Oberfläche, sondern auch von der Orientierung abhängt. Dies kann erwartet werden auf Grund unserer Kenntnisse über den stark unsymmetrischen Aufbau dieser Moleküle; hierauf kommen wir bei der Diskussion der elektrischen Natur der Molekularkräfte zurück.

Nimmt man für ν plausible Werte an, so kann man die Verteilung der Moleküle, da φ_0 recht gut bekannt ist, berechnen. Es zeigt sich dann[3]), daß für die adsorbierte Menge nur eine *Schicht*

[1]) Weitere Näherungen würden prinzipiell (bei bekannter Oberfläche) auch d und ν einzeln zu bestimmen gestatten. Praktisch ist dies aber erst recht unmöglich.

[2]) Macht man andere Ansätze als den hier zugrunde gelegten, indem man die Moleküle nicht als harte Kugeln ansieht, sondern auch noch den kontinuierlichen Verlauf des Abstoßungspotentials berücksichtigt, so tritt in dem dann entsprechenden Näherungsausdruck auch wieder ein Faktor mit $e^{\frac{\varphi_0}{RT}}$ auf (wo φ_0 jetzt das Potential in der Gleichgewichtslage bedeutet) und ein Faktor mit einer Potenz von T (z. B. $\sqrt{T}$). Die Temperaturabhängigkeit wird dann etwas anders. Für sie wesentlich bestimmend bleibt aber für das praktisch in Betracht kommende Temperaturgebiet stets ein Faktor der Form $e^{\frac{\varphi_0}{RT}}$.

[3]) Vgl. A. Eucken, Zs. f. Elektrochem., l. c. S. 71, unter [1]).

von der Größenordnung eines Molekülradius merklich in Betracht kommt.

Damit können wir auch zu einer rohen *Abschätzung der spezifischen Oberfläche der porösen Kohle* kommen. Setzen wir $\varDelta$, die früher eingeführte Dicke des Adsorptionsraumes gleich d, d. h. gleich einem Molekülradius, und nehmen die früher bestimmte Größenordnung für das spezifische Adsorptionsvolumen $\Omega\varDelta = 5 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{cm}^3$, so erhalten wir die Größenordnung der adsorbierenden Oberfläche zu etwa

$$\Omega \cong \frac{5 \cdot 10^{-2}}{\varDelta} \cong \frac{5 \cdot 10^{-2}}{d}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{g}\ \text{Kohle}.$$

Setzen wir den Molekülradius $d = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, so wird:

$$\Omega \cong 3{,}5 \cdot 10^6\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{g}\ \text{Kohle} = 350\ \mathrm{m}^2/\mathrm{g}\ \text{Kohle}.$$

Dies kann natürlich nur als rohe Schätzung angesehen werden. Es ist von Interesse, diese Oberfläche zu vergleichen mit der Oberfläche, welche eine molekulare Schicht von 1 g Kohle besitzen würde. Die Dichte amorpher Kohle beträgt etwa 2 g/cm³, d. h. 1 g Kohle nimmt einen Raum von etwa 0,5 cm³ ein. Nehmen wir die Dicke einer atomaren Schicht zu etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm an, so würde sich also die Oberfläche (die Summe der beiden Oberflächen der Schicht) zu etwa

$$2 \cdot \frac{0{,}5}{3 \cdot 10^{-8}}\ \mathrm{cm}^2 = 3330\ \mathrm{m}^2$$

berechnen. Sie ist also nur etwa 10mal größer als die adsorbierende Oberfläche, so daß die Struktur der Adsorptionskohle außerordentlich fein, mit anderen Worten: die Dicke der Wände der porösen Kohle sehr gering sein muß.

Andererseits können wir auch die Größenordnung der *Weite der Kapillarräume* abschätzen. Wir fanden früher (s. S. 68) das Verhältnis der Weite der Kapillaren zur Dicke $\varDelta$ der Adsorptionsschicht zu etwa 40. Setzen wir $\varDelta$ gleich einem Molekülradius zu $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, so ergibt sich die Weite der Kapillaren von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-7}$ cm.

Als *zweiten Punkt* diskutieren wir kurz den Einfluß, den die Tatsache haben kann, daß die Oberfläche nicht eben zu sein braucht, sondern eine „*Zerklüftung*" aufweisen kann. Wenn die Rauhigkeit der Oberfläche nicht von molekularen Dimensionen ist, so kann dieser Tatsache mit Eucken Rechnung getragen werden durch einen

Ansatz, welcher zum Ausdruck bringt, daß die Flächen gleicher potentieller Energie, die bei einer ebenen Oberfläche der Oberfläche parallel sind, hier mit wachsender Entfernung kleiner werden. Der hauptsächlichste Unterschied des mit einem solchen Ansatze erhaltenen Resultates für die adsorbierte Menge kann dann im wesentlichen so dargestellt werden, daß man in der früheren Formel nicht die wirkliche Oberfläche, sondern eine kleinere einzusetzen hat. Die Formel erfährt sonst nur eine unwesentliche Änderung, welche praktisch bedeutungslos ist. Da die Oberfläche in den Fällen, wo eine Zerklüftung in Betracht kommt, sowieso unbekannt ist, so ist die Berücksichtigung einer Zerklüftung nicht von wesentlicher Bedeutung, und es mag hier dieser Hinweis genügen. Spielen andererseits *Rauhigkeiten* der Oberfläche mit, welche *von molekularen Dimensionen* sind, so dürfte dies hauptsächlich so wirken, als ob die Adsorptionsenergie über die Oberfläche ungleichmäßig verteilt sei. Einen Versuch, diese Tatsache zu berücksichtigen, hat MAGNUS unternommen[1]). Es erscheint sehr schwierig, dieser Tatsache quantitativ Rechnung zu tragen.

Von Bedeutung ist ferner der *dritte Punkt*: die eventuelle *Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Orientierung* des Moleküls zur Oberfläche. Wir erwähnten bereits, daß wir diesen Punkt als für die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenergie (die Krümmung der $\log y$-Kurve) bei Gasen, wie NH_3, SO_2, ausschlaggebend ansehen. Wir werden darauf etwas näher eingehen, wenn wir auf die elektrische Deutung der Adsorptionsenergie zu sprechen kommen, wo wir sehen werden, daß wir eine solche Abhängigkeit besonders ausgeprägt bei Molekülen zu erwarten haben, welche einen stark unsymmetrischen elektrischen Aufbau besitzen, wie man sagt, Träger elektrischer Dipole sind. Hier mag nur nochmals darauf hingewiesen werden, daß stets die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Orientierung im Sinne einer Abnahme der Adsorptionsenergie mit steigender Temperatur wirken muß.

Zur Berücksichtigung der Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Orientierung gehört auch die Berücksichtigung eventueller Abweichungen der Form der Moleküle von der Kugelgestalt. Denn wenn die Moleküle als harte Kugeln betrachtet werden, so ist damit

[1]) A. MAGNUS, ZS. f. anorg. Chem. *155*, 220. 1926.

vorausgesetzt, daß die abstoßenden Kräfte bzw. die ihnen entsprechende Abstoßungsenergie kugelsymmetrisch ist, d. h. nicht von der Orientierung abhängt. Ist letzteres nicht der Fall, wie z. B. bei langgestreckten Molekülen, so wird man dem dadurch näherungsweise Rechnung tragen können, daß man die Moleküle nicht als harte Kugeln, sondern als harte Gebilde von anderer Form (z. B. Ellipsoide) betrachtet.

Wir diskutieren schließlich noch den *vierten Punkt*: den etwaigen Einfluß der *Ungleichwertigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche*. Dieser Punkt ist besonders von LANGMUIR in den Vordergrund der Betrachtungen gerückt. LANGMUIR geht davon aus, daß er auf die molekulare Struktur der Oberfläche Rücksicht nimmt und sich vorstellt, daß die anziehenden Kräfte zwischen den Atomen des Adsorbens und den Molekülen des Adsorptivs bedingt sind durch die „nicht gesättigten Valenzen" oder „Restvalenzen" der in der Oberfläche des Adsorbens liegenden Atome des Adsorbens einerseits und der Moleküle des Adsorptivs andererseits. Diese wirken nur auf sehr kleine Entfernungen und gehen von besonderen in der Oberfläche gelegenen Ionen, Atomen oder Atomgruppen aus. Wir wollen den Begriff der Valenzen oder Restvalenzen hier ganz beiseitelassen, da seine Einführung nach unserer Ansicht hier, wo es sich nicht um wirkliche chemische Reaktionen, d. h. Chemosorption handelt, ungerechtfertigt ist (vgl. darüber die spätere Diskussion der LANGMUIRschen Theorie). Hingegen wollen wir die Vorstellung übernehmen, daß die Adsorptionskräfte nicht gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche wirken, sondern in der Nähe gewisser Stellen größer als in der Nähe anderer Stellen sind, wie das in der Tat auf Grund der atomaren Struktur des Adsorbens erwartet werden kann. Es ist leicht zu übersehen, in welchem Sinne diese Annahme unsere bisherigen Überlegungen modifizieren wird. Ist die mittlere kinetische Energie der Temperaturbewegung klein gegenüber den Unterschieden der Adsorptionspotentiale an den verschiedenen Stellen der Oberfläche, so werden für die Adsorption wesentlich die Stellen mit dem größten Absolutwert des Adsorptionspotentials in Betracht kommen. Man wird dann also so tun können, als ob dieses größte Adsorptionspotential auf einer kleineren Oberfläche wirkte. Ist andererseits die mittlere Energie der Temperaturbewegung groß gegenüber den Unterschieden des Adsorptionspotentiales an den

verschiedenen Stellen, so werden diese Unterschiede nicht sehr ins Gewicht fallen, und man wird dann so tun können, als ob ein mittleres Adsorptionspotential gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt wäre. Im ganzen wird die Wirkung, wie schon am Anfang dieses Paragraphen erwähnt wurde, wieder so sein, daß mit steigender Temperatur die Adsorptionsenergie abnimmt, da nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Satze mit steigender Temperatur die Lagen der Moleküle an Stellen kleineren Absolutwertes der potentiellen Energie relativ immer häufiger vorkommen werden.

Die Verhältnisse mögen an einem einfachen Beispiel erläutert werden, aus dem alles Wesentliche ersichtlich wird. Wir wollen folgendes vereinfachende Bild zugrunde legen: Wir nehmen an, daß die Oberfläche in nur zwei Arten von Bereichen eingeteilt werden könne, die wir durch die Indizes 1 bzw. 2 charakterisieren. Diesen zwei Arten von Bereichen mögen zwei verschiedene Adsorptionspotentiale $-\varphi_1$, $-\varphi_2$ mit verschiedenen Wirkungsweiten Δ_1, Δ_2 zukommen. Wir sehen also von einer kontinuierlichen Potentialverteilung ab und ersetzen sie durch eine unstetige. Das wird uns schon das Wesentliche liefern. Der Bereich 1 nehme pro cm² Oberfläche die Fläche ϑ_1, der Bereich 2 die Fläche ϑ_2 ein, so daß $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$ ist und $\vartheta_1 O$, $\vartheta_2 O$ die den Bereichen 1 bzw. 2 zukommenden Bruchteile der Oberfläche O sind. Nennen wir $N^*_{a_1}$, $N^*_{a_2}$ die Anzahlen der auf der Oberfläche O in den Bereichen 1 bzw. 2 enthaltenen Moleküle des Adsorptivs, N^*_f die im Gasraum vom Volumen V' enthaltenen Moleküle, so ergibt die Anwendung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzips für die Gleichgewichtsverteilung analog wie früher:

$$N^*_{a_1} = C \cdot e^{\frac{\varphi_1^*}{kT}} \Delta_1 O \vartheta_1,$$
$$N^*_{a_2} = C \cdot e^{\frac{\varphi_2^*}{kT}} \Delta_2 O \vartheta_2,$$
$$N^*_f = C \cdot V'.$$

Da

$$n^* = \frac{N^*_f}{V'},$$

wo n^* die Moldichte im Außenraum, so wird die Konstante $C = n^*$, und somit wird:

$$N^*_{a_1} = n^* \cdot e^{\frac{\varphi_1^*}{kT}} \cdot \Delta_1 O \vartheta_1, \qquad N^*_{a_2} = n^* \cdot e^{\frac{\varphi_2^*}{kT}} \cdot \Delta_2 O \vartheta_2.$$

Die pro cm² adsorbierte Menge wird, indem wir wie früher die im Adsorptionsraum enthaltene Molekülzahl mit der adsorbierten Menge näherungsweise identifizieren und in Molen rechnen:

$$\mathfrak{a} = \frac{N_{a_1} + N_{a_2}}{O} = n \cdot \left[\Delta_1 \vartheta_1 e^{\frac{\varphi_1}{RT}} + \Delta_2 \vartheta_2 e^{\frac{\varphi_2}{RT}} \right]. \tag{86}$$

Es ergibt sich also zunächst wieder für konstante Temperatur Proportionalität der adsorbierten Menge mit der Dichte. Sie gilt so lange, als in jeder Art der Bereiche der von den Molekülen besetzte Raum klein gegenüber dem zur Verfügung stehenden Raum ist und Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen nicht in Betracht kommen.

Die Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge ist aber jetzt eine andere. Denn der Proportionalitätsfaktor zwischen adsorbierter Menge und Dichte ist nicht mehr wie früher durch *eine*, sondern durch eine Summe zweier Exponentialfunktionen dargestellt.

Wir wollen diese Temperaturabhängigkeit für zwei Grenzfälle diskutieren. Es sei:

1. die Differenz der Adsorptionspotentiale groß gegen RT (tiefe Temperaturen);
2. die Differenz der Adsorptionspotentiale klein gegen RT (hohe Temperaturen).

Wir nehmen an, es sei $\varphi_1 > \varphi_2$, d. h. der Absolutwert des Adsorptionspotentials für die Stellen der Art 1 größer als für die Stellen der Art 2. Dies ist keine Beschränkung der Allgemeinheit, sondern nur eine Frage der Bezeichnung.

Bildet man den Logarithmus von $\mathfrak{y} = \frac{\mathfrak{a}}{n}$ und betrachtet die beiden Grenzfälle, so ergibt eine einfache Entwicklung:

In der Grenze für tiefe Temperaturen wird:

$$\log \mathfrak{y} = \log \frac{\mathfrak{a}}{n} = \log \Delta_1 \vartheta_1 + \frac{\varphi_1}{RT} \quad (\text{für } \varphi_1 - \varphi_2 \gg RT). \tag{86a}$$

In der Grenze für hohe Temperaturen wird:

$$\log \mathfrak{y} = \log \frac{\mathfrak{a}}{n} = \log (\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2) + \frac{\Delta_1 \vartheta_1 \varphi_1 + \Delta_2 \vartheta_2 \varphi_2}{\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2} \frac{1}{RT} \; (\text{für } \varphi_1 - \varphi_2 \ll RT). \tag{86b}$$

Vergleichen wir dieses Resultat mit unserem früheren [(75)], so sehen wir: Man kann für genügend tiefe Temperaturen in der Tat so tun, als ob nur die Energie φ_1 mit der Wirkungsweite Δ_1 vorhanden, dafür aber die Fläche im Verhältnis ϑ_1 verkleinert wäre; die Stellen mit der kleineren Energie φ_2 (absolut genommen) spielen dann für die Adsorption überhaupt keine Rolle. Für genügend hohe Temperaturen andererseits kann man so tun, als ob eine gewisse mittlere Energie

$$\overline{\varphi} = \frac{\Delta_1 \vartheta_1 \varphi_1 + \Delta_2 \vartheta_2 \varphi_2}{\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2}$$

gleichmäßig mit einer mittleren Wirkungsweite

$$\overline{\Delta} = \Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2$$

über die ganze Oberfläche verteilt wäre.

Trägt man $\log \mathfrak{y}$ als Funktion von $1/T$ auf, so nimmt die Neigung dieser Kurve mit zunehmendem $1/T$ zu. In den beiden Grenzfällen ergibt sich für die Neigung durch einfache Entwicklung:

$$\frac{d \log \mathfrak{y}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\varphi_1}{R}\left[1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1}\,\frac{\Delta_2 \vartheta_2}{\Delta_1 \vartheta_1}\, e^{\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{RT}}\right] \quad \text{für} \quad \varphi_1 - \varphi_2 \gg RT, \tag{87a}$$

$$\frac{d \log \mathfrak{y}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{R}\,\frac{\Delta_1 \vartheta_1 \varphi_1 + \Delta_2 \vartheta_2 \varphi_2}{\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2} + \frac{1}{T}\,\frac{\Delta_1 \vartheta_1\, \Delta_2 \vartheta_2}{(\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2)^2}\,\frac{(\varphi_1 - \varphi_2)^2}{R^2} + \cdots$$

$$\text{für} \quad \varphi_1 - \varphi_2 \ll RT. \tag{87b}$$

Dabei haben wir die Näherungen um ein Glied weiter getrieben, als in den Ausdrücken für $\mathfrak{y}$ selber.

Das gesamte Verhalten über das ganze Temperaturgebiet ist in der Fig. 11 für einen speziellen Fall dargestellt. Es ist dort angenommen, daß $\varphi_1 = 2\,\varphi_2$ und $\Delta_2 \vartheta_2 = 10\,\Delta_1 \vartheta_1$ sei. Die Bereiche 1 haben also in diesem Falle eine doppelt so große Adsorptionsenergie wie die Bereiche 2 und nehmen nur den zehnten Teil des Volumens der Bereiche 2 ein. Es ist also:

$$\frac{\Delta_1 \vartheta_1}{\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2} = \frac{1}{11}; \quad \frac{\Delta_2 \vartheta_2}{\Delta_1 \vartheta_1 + \Delta_2 \vartheta_2} = \frac{10}{11}.$$

Die Darstellung ist so gewählt, daß als Abszisse die Größe φ_1/RT, d. h. das Verhältnis der größeren Energie zur mittleren Energie RT

der Temperaturbewegung, als Ordinate die Größe $\log \mathfrak{y} - \log \Delta_1 \vartheta_1$ (und zwar der BRIGGsche Logarithmus) aufgetragen ist.

Für tiefe Temperaturen, d. h. für große Werte von $\frac{\varphi_1}{RT}$ und damit $\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}$ wird nach (86a):

$$\log \mathfrak{y} - \log \Delta_1 \vartheta_1 = \frac{\varphi_1}{RT}.$$

Die Neigung der Kurve wird hier also gleich 1 oder bei Benutzung BRIGGscher Logarithmen gleich 0,4343.

Andererseits wird für kleine $\frac{\varphi_1}{RT}$ und damit auch kleine $\frac{(\varphi_1 - \varphi_2)}{RT}$, d. h. für hohe Temperaturen, nach (86b):

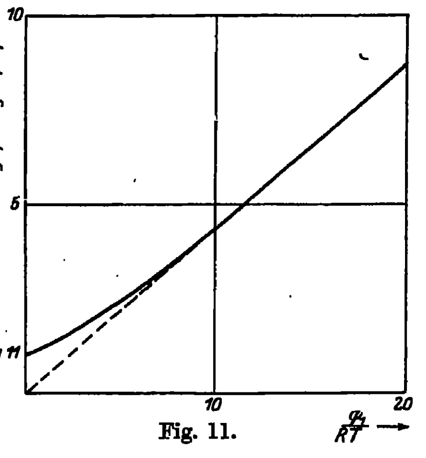


Fig. 11.

$$\log \mathfrak{y} - \log \Delta_1 \vartheta_1 = \log 11 - \frac{6}{11} \frac{\varphi_1}{RT}$$

oder für BRIGGsche Logarithmen:

$$^{10}\log \mathfrak{y} - {}^{10}\log \Delta_1 \vartheta_1 = {}^{10}\log 11 - 0{,}4343 \cdot \frac{6}{11} \frac{\varphi_1}{RT}.$$

Man ersieht aus diesem Beispiel, daß die Krümmung der Kurve in dem praktisch in Betracht kommenden Bereich (φ_1/RT etwa um 5 bis 10 herum) nicht sehr in Betracht fällt. Sie wird noch weniger ausgesprochen, wenn der Unterschied zwischen φ_1 und φ_2 größer ist. Die gestrichelte gerade Linie gibt die Kurve an, welche sich für $\varphi_2 = 0$ ergeben würde. Man wird also aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption nicht leicht auf die reale Existenz der Verschiedenwertigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche schließen können, selbst bei bekannter Oberfläche, da der Einfluß einer solchen Verschiedenartigkeit sich von den übrigen im gleichen Sinne wirkenden Einflüssen nicht in charakteristischer Weise unterscheidet.

Betrachten wir alle in diesem Paragraphen zur Verbesserung unseres ursprünglichen vereinfachenden Bildes gemachten Ansätze

zusammen, so sehen wir, daß diese Verbesserungen für die beobachtbaren Erscheinungen nicht sehr wesentlich über die aus jenem Bilde sich ergebenden Folgerungen hinausführen. Alle diese Verbesserungen geben zwar etwas mehr als jenes vereinfachende Bild und sind auch auf die beobachtbaren Erscheinungen von gewissem Einfluß. Aber umgekehrt ist es nur schlecht möglich, aus den Abweichungen, welche das beobachtete Verhalten von *dem* Verhalten zeigt, das jenes einfache Bild fordert, auf den Einfluß der einzelnen Faktoren zurückzuschließen.

Hauptsächlich um dies zu zeigen und daraus zu schließen, daß im allgemeinen ein In-den-Vordergrund-rücken dieses oder jenes hier besprochenen Gesichtspunktes nur mit Vorsicht geschehen kann, haben wir den Einfluß aller dieser Faktoren hier so ausführlich besprochen. Auf den Punkt, welcher die ungleichmäßige Verteilung der Adsorptionsenergie über die Oberfläche betrifft, werden wir nochmals besonders zurückkommen, wenn wir die Erweiterung der Theorie auf größere adsorbierte Mengen behandeln.

Alle diese hier besprochenen Entwicklungen bezogen sich auf den Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen, in welchem im Adsorptionsraum nur ein kleiner Bruchteil des Volumens von Molekülen erfüllt ist und die gegenseitigen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen keine Rolle spielen. In diesem Grenzfall kommt die Wirkung der Adsorptionskräfte am reinsten zum Ausdruck. Praktisch ist allerdings mehr das Gebiet größerer adsorbierter Mengen von Interesse, wo kompliziertere Verhältnisse Platz greifen. Ehe wir aber versuchen, in jenes Gebiet vorzudringen, das übrigens auch vom theoretischen Standpunkt interessante Fragen in sich schließt, erscheint es vom molekulartheoretischen Standpunkte aus angebracht, die Natur und Größe der Adsorptionskräfte, welche bisher lediglich als solche eingeführt wurden, auf Grund unserer Kenntnisse über den Aufbau der Atome und Moleküle zu untersuchen. Das soll im folgenden Kapitel geschehen.

III. KAPITEL.

Die elektrische Deutung der Adsorptionskräfte.

Im bisherigen wurde über die Natur der Kräfte, welche die Adsorption der Gase an der Oberfläche fester Körper bedingen, keinerlei Voraussetzung gemacht. Auch wurde ihr Zusammenhang mit anderen bekannten Äußerungen der Molekularkräfte noch nicht näher diskutiert. Wir stehen nun vor der Aufgabe, die Adsorptionskräfte auf Grund unserer Kenntnisse über den Bau der Moleküle und Atome und über die zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu deuten. Diese Deutung wird dann auch gestatten, auf theoretisch zu erwartende Zusammenhänge mit anderen Äußerungen der Molekularkräfte, welche ebenfalls auf Grund dieser Kenntnisse gedeutet sind, zu schließen und diese Schlüsse mit empirisch gefundenen Zusammenhängen zu konfrontieren. Um die Grundlagen für diese Aufgabe parat zu haben, erscheint es nützlich, zunächst eine kurze Darstellung unserer Vorstellungen von den Molekularkräften zu geben. Dies soll in einer Form geschehen, wie sie besonders von P. DEBYE[1]) entwickelt und mit Erfolg auf den verschiedensten Gebieten angewendet worden ist.

Wir stellen uns dabei auf den — heute wohl allgemein anerkannten — Standpunkt, daß letzten Endes alle Molekularkräfte elektrischer (oder elektromagnetischer) Natur sind, daß also auch die sog. „chemischen Kräfte" auf diese zurückzuführen sind. Eine scharfe Definition des Unterschiedes zwischen chemischen und nichtchemischen Kräften zu geben, scheint bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse noch nicht möglich[2]). Vom Standpunkte der Systematik aus indessen halten wir es für angebracht, den Begriff der chemischen

---

[1]) Eine ausführliche Darstellung s. P. DEBYE, Theorien der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, in MARX, Handbuch der Radiologie Bd. VI, S. 597ff. 1924.

[2]) Vgl. § 5 dieses Kapitels.

Kräfte für solche Fälle zu reservieren, in denen eine stöchiometrisch Verbindung von Atomen (oder Ionen) zu Molekülen nachgewiese ist. Dieser Nachweis braucht nicht immer direkt durch Isolierun der chemischen Verbindung geführt zu werden. Um hierfür ei Beispiel zu geben, denken wir etwa an die Zustandsgleichung eine Edelgases einerseits und von Joddampf andererseits. Im Falle de Joddampfes müssen wir annehmen, daß dieser bei geeigneter Tem peratur teilweise aus J_2-Molekülen und teilweise aus J-Atomen be steht, und daß zwischen einem J_2-Molekül und zwei freien J-Atome ein endlicher diskreter Energieunterschied besteht, welcher die Ab hängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur wesentlich be stimmt. Im Falle des Edelgases hingegen brauchen wir eine solch Annahme nicht zu machen. Wir können vielmehr dessen Verhalte durchaus unter Einführung kontinuierlich veränderlicher Energie etwa im Sinne von VAN DER WAALS verstehen. Im ersten Fall handelt es sich zweifelsohne um die Bildung einer chemischen Ver bindung J_2 aus J-Atomen, also um „chemische Kräfte“. Im zweite Falle wird wohl niemand von chemischen Kräften zwischen de Atomen des Edelgases sprechen[1]).

§ 1. Das elektrische Potential eines Moleküls. Ionen, Dipolmoleküle, Quadrupolmoleküle.

Nach unseren heutigen Vorstellungen sind die Atome und Moleküle Systeme elektrischer Ladungen; die Atomkerne, welche die Hauptmasse der Atome ausmachen, sind die Träger der positiven, die Elektronen von wesentlich geringerer Masse sind die Träger der negativen Ladungen. Diese Elektronen bewegen sich mit großen Geschwindigkeiten in quantenmäßig festgelegten Bahnen, die sehr kompliziert sein können, um die Atomkerne[2]). Für die Wirkung eines

[1]) Daß die Existenz von Edelgasmolekülen durch die Beobachtung von Bandenspektren nachgewiesen ist, beweist nichts gegen die nichtchemische Deutung derjenigen Kräfte, welche die Abweichung vom Verhalten idealer Gase hervorrufen. Denn die Konzentration dieser Moleküle ist so minimal, daß sie niemals diese Abweichungen erklären könnte.

[2]) Nach der neueren Quantenmechanik (sowohl in der HEISENBERGschen als in der SCHRÖDINGERschen Form) kann man zwar an dieser einfachen anschaulichen Vorstellung nicht mehr festhalten. Für uns hier genügt es aber, die ältere Vorstellung zu benutzen.

zeitlich konstanten äußeren elektrischen Feldes auf ein Atom oder Molekül, oder für die Wirkung der Atome und Moleküle aufeinander, wird es, wenn sie nicht chemisch miteinander verbunden sind, auf die Einzelheiten dieser Bahnen nicht ankommen. Denn die Umläufe der Elektronen in ihren Bahnen erfolgen so schnell, daß die Lage eines Atoms oder Moleküls während einer großen Anzahl von Umläufen sich infolge der Temperaturbewegung nur wenig ändert[1]). Deshalb kommt es für diese Wirkungen nur auf gewisse Mittelwerte über diese Bahnen, auf die „mittleren Lagen" der Ladungen im Molekül an. Mit anderen Worten: Man wird das dynamische Atommodell durch ein statisches ersetzen können. Von den Symmetrieverhältnissen dieser mittleren Lagen wird die vom Molekül herrührende mittlere Feldverteilung um das Molekül sowie die Wirkung eines elektrischen Feldes auf das Molekül wesentlich abhängen.

Wir fragen zunächst nach dem mittleren elektrischen Feld, welches ein freies Molekül umgibt; dabei machen wir keinerlei spezielle Voraussetzung über die mittleren Lagen der Ladungen im Molekül. Nachher werden wir dann die Kräfte diskutieren, welche ein Molekül in einem beliebigen, zeitlich genügend konstanten elektrischen Feld erfährt. Damit haben wir dann auch die Kräfte, welche die Moleküle aufeinander ausüben.

Anstatt die mittlere Feldverteilung zu untersuchen, ist es vorteilhafter, die zu diesem Felde gehörige Potentialverteilung zu betrachten, aus welcher sich die Feldverteilung in bekannter Weise durch räumliche Differentiation ableitet. Ist Φ die räumliche Potentialverteilung, dann gilt für die Komponenten $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{E}_z$ der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad \mathfrak{E}_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad \mathfrak{E}_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}, \tag{88}$$

oder in Vektorschreibweise:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \Phi. \tag{88 a}$$

[1]) Die Umlaufsfrequenz (Anzahl Umläufe pro Sekunde) der Elektronen ist von der Größenordnung 10^{15} sec^{-1}. Die Translationsgeschwindigkeit z. B. der Moleküle ist bei gewöhnlicher Temperatur von der Größenordnung 10^4 cm/sec. Um also etwa $^1/_{10}$ seines Durchmessers zurückzulegen (Größenordnung 10^{-9} cm), braucht das Molekül eine Zeit von etwa $10^{-9}/10^4 = 10^{-13}$ sec. In dieser Zeit machen aber die Elektronen etwa $10^{15} \cdot 10^{-13} = 100$ Umläufe.

Wir nehmen an[1]), wir hätten ein Molekül, in welchem die mittleren Lagen der (positiven und negativen) Ladungen e_i ($i = 1, 2, \ldots, s$) irgendwie räumlich verteilt sind. Die mittleren Lagen geben wir durch rechtwinklige Koordinaten ξ_i, η_i, ζ_i in einem Koordinatensystem an, welches mit dem Molekül fest verbunden sei und dessen Ursprung O im Innern des Moleküls (etwa in dessen Schwerpunkt) liege (s. Fig. 12).

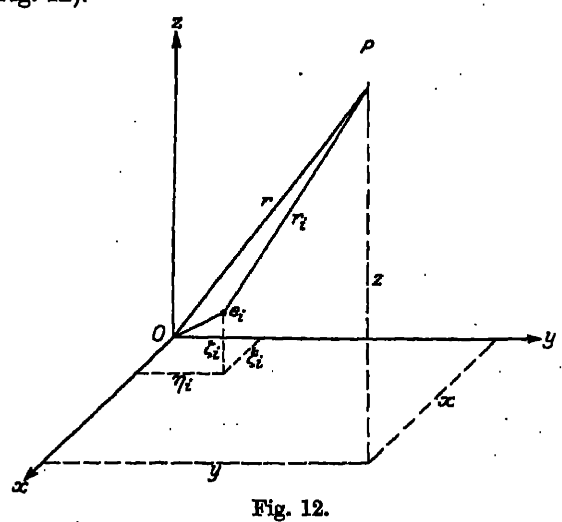


Fig. 12.

Wir fragen nach dem elektrischen Potential Φ, welches sich aus dieser Ladungsverteilung in der Umgebung des Moleküls bestimmt. Dieses Potential wird von Ort zu Ort variieren, d. h. von den Koordinaten x, y, z abhängen, welche die Lage des „Aufpunktes“ P charakterisieren, in welchem ich gerade das Potential kennen will.

Sind r_i die Abstände des Aufpunktes von den Ladungen e_i, dann berechnet sich nach den Grundsätzen der Elektrostatik das von allen Ladungen erzeugte Potential als die Summe der Potentiale e_i/r_i, welche die einzelnen Ladungen dort erzeugen. Es wird also das gesamte Potential im Punkte P:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{r_i}. \tag{89}$$

[1]) Die im folgenden gegebenen Entwicklungen stammen von P. Debye, Phys. Zs. *20*, 160. 1919.

Fragen wir nach dem Potential in größerem Abstande, wo alle r_i genügend groß sind gegenüber den Dimensionen des Moleküls, dann wird es auf die Einzelheiten der Ladungsverteilung hierfür nicht mehr ankommen, sondern diese wird sich durch eine einfachere fiktive Ladungsanordnung ersetzen lassen, welche in größerem Abstande dieselbe räumliche Potentialverteilung gibt wie die wirkliche Ladungsverteilung. In welcher Weise dies geschehen kann, soll im folgenden kurz gezeigt werden.

Ist der Abstand des Aufpunktes P vom Ursprung des Koordinatensystems r, dann wird sich für genügend großen Abstand jedes r_i nur relativ wenig von r unterscheiden. Schreiben wir also:

$$r_i = \sqrt{(x-\xi_i)^2 + (y-\eta_i)^2 + (z-\zeta_i)^2}\,,$$

oder da:

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2:$$

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{2}{r^2}(\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z) + \frac{1}{r^2}(\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2)\right]^{-\frac{1}{2}},$$

so können wir den Ausdruck auf der rechten Seite von (89) nach negativen Potenzen von r entwickeln. Es wird so[1]):

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r}\left[1 + \frac{\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z}{r^2} - \frac{1}{2}\frac{\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2}{r^2} + \frac{3}{2}\frac{(\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z)^2}{r^4} - \cdots\right],$$

wenn wir alle Glieder vernachlässigen, welche mit r stärker als $1/r^3$ abnehmen. (Glieder mit x/r^4 z. B. nehmen wie $1/r^3$ ab usw.) Setzen wir dies in den Ausdruck (89) für das Potential ein, so wird, bis auf Glieder, welche stärker als $1/r^3$ mit der Entfernung abnehmen:

$$\begin{aligned}\Phi = {} & \frac{1}{r}\Sigma e_i + \frac{1}{r^2}\left[\frac{x}{r}\Sigma e_i\xi_i + \frac{y}{r}\Sigma e_i\eta_i + \frac{z}{r}\Sigma e_i\zeta_i\right] \\ & + \frac{1}{r^3}\left[\left(\frac{3}{2}\frac{x^2}{r^2} - \frac{1}{2}\right)\Sigma e_i\xi_i^2 + \left(\frac{3}{2}\frac{y^2}{r^2} - \frac{1}{2}\right)\Sigma e_i\eta_i^2 + \left(\frac{3}{2}\frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{2}\right)\Sigma e_i\zeta_i^2\right] \\ & + \frac{3}{r^3}\left[\frac{yz}{r^2}\Sigma e_i\eta_i\zeta_i + \frac{zx}{r^2}\Sigma e_i\zeta_i\xi_i + \frac{xy}{r^2}\Sigma e_i\xi_i\eta_i\right] + \cdots\end{aligned} \tag{90}$$

---

[1]) Ist δ eine gegen 1 kleine Zahl, so gilt die Entwicklung:

$$(1+\delta)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{\delta}{2} + \frac{3}{8}\delta^2 - \cdots$$

Das Potential eines Moleküls läßt sich also auffassen als die Summe von Gliedern, welche nach steigenden Potenzen von $1/r$ geordnet sind. Betrachten wir diese Glieder der Reihe nach.

Das erste Glied

$$\frac{1}{r} \Sigma e_i$$

nimmt umgekehrt proportional dem Abstande r vom Molekül ab; es hat nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn Σe_i von Null verschieden ist, d. h. wenn das Molekül mehr Elementarladungen eines Vorzeichens als vom andern trägt, es als Ganzes elektrisch geladen ist, wir es also mit einem *Ion* zu tun haben. Für genügend große Abstände werden dann alle folgenden Glieder gegen dies Glied beliebig klein. Das Potential berechnet sich dort so, als ob die Gesamtladung des Moleküls in einem Punkte vereinigt wäre. In größerer Nähe des Moleküls werden sich aber auch die folgenden Glieder der Entwicklung bemerkbar machen.

Ist das *Molekül ungeladen* (elektrisch neutral), dann verschwindet das erste Glied, und für größere Abstände wird das *zweite*, $1/r^2$ proportionale *Glied* der Entwicklung maßgebend, da die weiteren Glieder mit höheren Potenzen von $1/r$ abnehmen. Als die Ladungsanordnung des Moleküls charakterisierende Größen kommen darin die Summen

$$\Sigma e_i \xi_i, \quad \Sigma e_i \eta_i, \quad \Sigma e_i \zeta_i$$

vor. Sie bestimmen die Potentialverteilung, welche dem zweiten Glied entspricht. Diese Potentialverteilung kann aufgefaßt werden als herrührend von einem elektrischen „*Dipol*“ vom „*Moment*“ $\mathfrak{m}$, dessen Komponenten in bezug auf die Koordinatenrichtungen die Größen

$$\mathfrak{m}_x = \Sigma e_i \xi_i, \quad \mathfrak{m}_y = \Sigma e_i \eta_i, \quad \mathfrak{m}_z = \Sigma e_i \zeta_i$$

sind. Die von diesem Dipol herrührende elektrische Potentialverteilung ist genau entsprechend der magnetischen Potentialverteilung eines kleinen Stabmagneten, dessen magnetisches Moment als das Produkt von Polstärke und Polabstand gegeben ist. Dabei stehen hier an Stelle der Pole die „*elektrischen Schwerpunkte*“ der positiven bzw. negativen Ladungen, an Stelle der „Polstärke“ die Summe der Ladungen eines Vorzeichens.

Dabei sind die elektrischen Schwerpunkte in folgender Weise definiert: Zerlegen wir die Komponenten $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ in je zwei Anteile, in denen jeweils über die positiven und negativen Ladungen für sich summiert wird, so können wir schreiben:

$$\mathfrak{m}_x = \Sigma e_i \xi_i = \overset{(+)}{\Sigma} e_i \xi_i + \overset{(-)}{\Sigma} e_i \xi_i, \quad \mathfrak{m}_y = \cdots, \quad \mathfrak{m}_z = \cdots,$$

wo das (+)- bzw. (—)-Zeichen über den Summen die Summation über alle positiven bzw. negativen Ladungen andeuten soll. Dann sind die Koordinaten $\Xi^{(+)}$, $H^{(+)}$, $Z^{(+)}$ des elektrischen Schwerpunktes der positiven Ladungen definiert durch:

$$\Xi^{(+)} = \frac{\overset{(+)}{\Sigma} e_i \xi_i}{\overset{(+)}{\Sigma} e_i}, \qquad H^{(+)} = \frac{\overset{(+)}{\Sigma} e_i \eta_i}{\overset{(+)}{\Sigma} e_i}, \qquad Z^{(+)} = \frac{\overset{(+)}{\Sigma} e_i \zeta_i}{\overset{(+)}{\Sigma} e_i},$$

und entsprechend die Koordinaten des Schwerpunktes der negativen Ladungen durch:

$$\Xi^{(-)} = \frac{\overset{(-)}{\Sigma} e_i \xi_i}{\overset{(-)}{\Sigma} e_i}, \qquad H^{(-)} = \frac{\overset{(-)}{\Sigma} e_i \eta_i}{\overset{(-)}{\Sigma} e_i}, \qquad Z^{(-)} = \frac{\overset{(-)}{\Sigma} e_i \zeta_i}{\overset{(-)}{\Sigma} e_i}.$$

Wenn $\overset{(+)}{\Sigma} e_i = -\overset{(-)}{\Sigma} e_i$, d. h. wenn das Molekül ungeladen ist, können wir also die Komponenten des elektrischen Momentes $\mathfrak{m}$ durch die Koordinaten dieser Schwerpunkte ausdrücken zu[1]):

$$\mathfrak{m}_x = (\Xi^{(+)} - \Xi^{(-)}) \overset{(+)}{\Sigma} e_i, \qquad \mathfrak{m}_y = (H^{(+)} - H^{(-)}) \overset{(+)}{\Sigma} e_i,$$
$$\mathfrak{m}_z = (Z^{(+)} - Z^{(-)}) \overset{(+)}{\Sigma} e_i$$

oder, wenn die Komponenten

$$\mathfrak{l}_x = \Xi^{(+)} - \Xi^{(-)}, \quad \mathfrak{l}_y = H^{(+)} - H^{(-)}, \quad \mathfrak{l}_z = Z^{(+)} - Z^{(-)}$$

des die elektrischen Schwerpunkte verbindenden Vektors $\mathfrak{l}$ eingeführt werden:

$$\mathfrak{m}_x = \mathfrak{l}_x \overset{(+)}{\Sigma} e_i, \qquad \mathfrak{m}_y = \mathfrak{l}_y \overset{(+)}{\Sigma} e_i, \qquad \mathfrak{m}_z = \mathfrak{l}_z \overset{(+)}{\Sigma} e_i\,;$$

oder in Vektorschreibweise:

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{l} \overset{(+)}{\Sigma} e_i.$$

Wir können also auch sagen: *Das Molekül trägt dann einen elektrischen Dipol, wenn die elektrischen Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen*[2]). Wir werden von solchen Molekülen als „*Dipolmolekülen*" sprechen. Für die Wirkung des Moleküls in größerer Entfernung kommt es (analog wie bei einem

[1]) Ist das Molekül nicht ungeladen, so gilt die gleiche Überlegung, wenn man als Koordinatenursprung den Ort des Schwerpunktes der Ladungen desjenigen Vorzeichens wählt, welches die Überschußladung besitzt.

[2]) Das gilt, wie leicht einzusehen, auch dann, wenn eine Überschußladung vorhanden ist.

Stabmagneten) nur darauf an, wie groß das Moment $\mathfrak{m}$ ist, welches als das Produkt der Summe aller Ladungen eines Vorzeichens in den Abstand der Ladungsschwerpunkte gegeben ist. Die beiden Faktoren dieses Produktes spielen einzeln keine Rolle. Insbesondere können wir uns den Abstand der Schwerpunkte in der Grenze unendlich klein und dafür die Summen der Ladungen unendlich groß denken, derart aber, daß das Produkt beider den endlichen Wert $\mathfrak{m}$ behält. Nur wenn der Abstand des Aufpunktes mit dem Abstand der Ladungen im Molekül vergleichbar wird, wird dieses nicht mehr zulässig sein.

Ein elektrisch ungeladenes Molekül ist also in bezug auf seinen Aufbau und seine elektrische Wirkung in erster Näherung im allgemeinen durch sein elektrisches Moment charakterisiert.

Die Dimension des elektrischen Momentes ist Ladung × Abstand, also im elektrostatischen Maßsystem $g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{5}{2}}\,sec^{-1}$, da die Dimension einer Ladung in diesem Maßsystem durch $g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{3}{2}}\,sec^{-1}$ gegeben ist.

Orientieren wir das bisher beliebig zum Molekül orientierte Koordinatensystem so zum Molekül, daß die x-Achse mit der Richtung des Momentes $\mathfrak{m}$ zusammenfällt, und nennen wir den Absolutwert des Momentes μ, dann ist in diesem neuen Koordinatensystem das Potential des Dipolmoleküls gegeben durch:

$$\Phi = \frac{\mu}{r^2}\,\frac{x}{r}. \tag{91}$$

Das Potential nimmt mit dem Abstand wie $1/r^2$ ab. Es hängt außerdem von der Richtung ab; denn es bedeutet x/r den Kosinus des Winkels, welchen die Verbindungsstrecke r vom Orte des Dipols bis zum Aufpunkt mit der Richtung der x-Achse, d. h. des Momentes bildet.

Auf Grund unserer Kenntnisse über die Größe der elektrischen Elementarladungen, welche die Atome und Moleküle aufbauen, sowie über die Größe der Moleküle können wir sofort angeben, welche *Größenordnung* wir für die *elektrischen Momente* der Moleküle zu erwarten haben. Die Elementarladung ist von der Größe $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. e. ($g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{3}{2}}\,sec^{-1}$), die Abstände der Ladungen sind von der Größenordnung 10^{-8} cm. Also werden wir Momente von der Größenordnung

$$\mu \cong 4{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-8} \cong \cdot 10^{-18} \text{ e. s. e.} \times \text{cm} \quad (g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{5}{2}}\,sec^{-1})$$

zu erwarten haben.

Es ist aber von vornherein nicht gesagt, daß ein Molekül ein elektrisches Moment besitzt. Diskutieren wir daher den Fall, daß ein Molekül nicht nur ungeladen sei, sondern daß auch noch die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammenfallen, sein *Moment* also *Null* sei. Dann fallen in der Entwicklung (90) für das Potential die beiden ersten Glieder weg, und es bleibt das *dritte Glied* übrig. In diesem Gliede treten die 6 Größen

$$\Sigma e_i \xi_i^2, \quad \Sigma e_i \eta_i^2, \quad \Sigma e_i \zeta_i^2; \quad \Sigma e_i \eta_i \zeta_i, \quad \Sigma e_i \zeta_i \xi_i, \quad \Sigma e_i \xi_i \eta_i$$

auf, welche nunmehr die Ladungsverteilung des Moleküls charakterisieren. Wir können sie in leicht ersichtlicher Analogie zu den mechanischen Trägheitsmomenten und Deviationsmomenten[1]) (Zentrifugalmomenten) eines Körpers als die *elektrischen Trägheitsmomente* bzw. elektrischen Deviationsmomente des Moleküls in bezug auf die Koordinatenachsen bezeichnen. Wie in der Mechanik die Deviationsmomente durch passende Drehung des Koordinatensystems zum Verschwinden gebracht werden können, und dann als den Körper charakterisierende Größen die auf diese Achsen bezogenen Trägheitsmomente, die „Hauptträgheitsmomente", übrigbleiben, so können auch hier durch eine solche Drehung die elektrischen Deviationsmomente zum Verschwinden gebracht werden. Dann bleiben drei, die elektrische Potentialverteilung des Moleküls charakterisierende Größen, seine „*elektrischen Hauptträgheitsmomente*" Θ_1, Θ_2, Θ_3 übrig, die sich in folgender Weise aus der Ladungsanordnung berechnen. Sind ξ_i, η_i, ζ_i jetzt die Koordinaten der Ladungen in diesem so gelegten Koordinatensystem, dann ist:

$$\Theta_1 = \Sigma e_i \xi_i^2, \qquad \Theta_2 = \Sigma e_i \eta_i^2. \qquad \Theta_3 = \Sigma e_i \zeta_i^2,$$

und die Potentialverteilung ist in diesem System gegeben durch:

$$\Phi = \frac{1}{2r^3}\left[\Theta_1\left(\frac{3x^2}{r^2} - 1\right) + \Theta_2\left(\frac{3y^2}{r^2} - 1\right) + \Theta_3\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right)\right]. \quad (92)$$

Das Potential nimmt mit dem Abstand wie $1/r^3$ ab. Es ist ferner von der Richtung abhängig.

Die drei Größen Θ_1, Θ_2, Θ_3 charakterisieren je einen elektrischen „*Quadrupol*". Moleküle, deren Potential wesentlich durch die elek-

[1]) Ein Körper, dessen Massenanordnung durch die Massen m_i und deren Koordinaten ξ_i, η_i, ζ_i gegeben ist, hat in bezug auf die Koordinatenachsen die Trägheitsmomente $\Sigma m_i \xi_i^2$, $\Sigma m_i \eta_i^2$, $\Sigma m_i \zeta_i^2$ und die Deviationsmomente $\Sigma_i m \eta_i \zeta_i$, $\Sigma m_i \zeta_i \xi_i$, $\Sigma m_i \xi_i \eta_i$.

trischen Hauptträgheitsmomente bestimmt wird, wollen wir deshalb kurz „*Quadrupolmoleküle*“ nennen. Wie nämlich ein elektrisches Moment durch Anordnung einer positiven und einer gleichgroßen negativen Ladung in passendem Abstand, durch einen „Dipol“ hergestellt werden kann, so können diese Größen, die elektrischen Trägheitsmomente, durch passende Anordnung von je zwei positiven und gleichgroßen negativen, im ganzen also vier Ladungen hergestellt werden[1]). Eine solche Anordnung ist in der Fig. 13 dargestellt. Für diese Anordnung verschwindet sowohl die Gesamtladung als auch das Dipolmoment. Auf die Größe der Ladungen und den Abstand a der äußeren Ladungen von der mittleren kommt es dabei für das Potential in größerem Abstand nicht an, sondern nur auf ihre Kombination $\Theta = 2ea^2$. (Θ ist positiv, wenn die positiven Ladungen außen und die negativen innen liegen, negativ, wenn es umgekehrt ist.) Man kann also speziell a unendlich klein, dafür aber die Ladungen unendlich groß werden lassen, derart aber, daß der Ausdruck $2ea^2$ den endlichen Wert Θ beibehält.

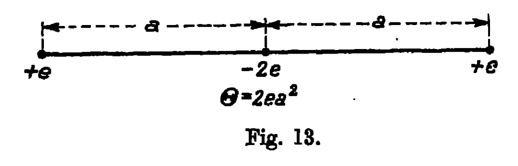


Fig. 13.

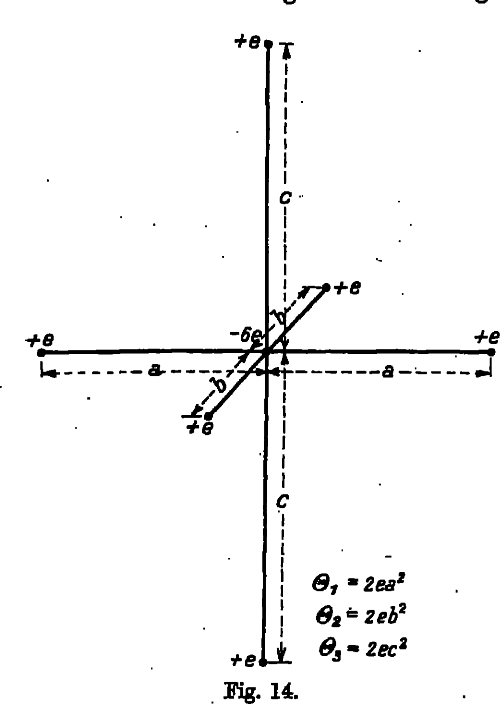


Fig. 14.

Da das Molekül im allgemeinen durch drei verschiedene elektrische Hauptträgheitsmomente charakterisiert ist, so wird die Ladungs-

[1]) Oder durch Aneinanderlegen zweier Dipole.

anordnung, welche der elektrischen Wirkung des allgemeinsten Quadrupolmoleküls äquivalent ist, so, wie sie die Fig. 14 darstellt. Für die Wirkung in größeren Abständen kommt es dabei also nicht darauf an, wie groß die Ladungen und wie groß ihre Abstände einzeln sind, sondern nur auf die aus ihnen kombinierten Hauptträgheitsmomente.

Die Dimension eines elektrischen Trägheitsmomentes ist Ladung × (Abstand)^2 [oder Dipolmoment × Abstand]; mithin e. s. e. × cm^2 $= g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{7}{2}}\,sec^{-1}$ im elektrostatischen Maßsystem. Die *Größenordnung*, welche wir für die elektrischen Trägheitsmomente zu erwarten haben, können wir angeben zu Elementarladung × (Abstand der Ladungen im Molekül)^2, also:

$$\Theta \cong 4{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot (10^{-8})^2 \cong \cdot 10^{-26}\ \text{e. s. e.} \times \text{cm}^2 \quad (g^{\frac{1}{2}}\,cm^{\frac{7}{2}}\,sec^{-1}).$$

Man könnte nun noch weiter gehen in der Entwicklung des Potentials für solche Moleküle, welche nicht nur ungeladen sind und kein elektrisches Moment tragen, sondern für die auch noch das dritte, durch die elektrischen Hauptträgheitsmomente bestimmte Glied in der Entwicklung für das Potential verschwindet. Dies ist dann der Fall, wenn alle drei elektrischen Hauptträgheitsmomente einander gleich sind[1]). Es kommt dann das nächste Glied der Potentialentwicklung in Betracht (das wir nicht mehr hingeschrieben haben). Es nimmt wie $1/r^4$ mit der Entfernung ab. In der Tat wird man wohl z. B. bei den Edelgasen, deren Bau eine hohe Symmetrie aufweist, solche Fälle vor sich haben. Indessen wollen wir hierauf nicht näher eingehen, sondern nur noch einige allgemeine Bemerkungen zu dem Obigen machen.

Dort wurde nämlich der Übersichtlichkeit halber scharf unterschieden zwischen Ionen, Dipolmolekülen, Quadrupolmolekülen usw. In Wirklichkeit wird es natürlich so sein, daß auch ein Ion ein Dipolmoment und voneinander verschiedene Hauptträgheitsmomente, ein Dipolmolekül voneinander verschiedene Hauptträgheitsmomente haben kann usw. Die Zerlegung des Potentials in eine Reihe von Gliedern, die von Ladung, Dipol-, Hauptträgheitsmomenten herrühren, entspricht nur einer zweckmäßigen Entwicklung des Gesamtpotentials in dem Sinne, daß für genügend große Abstände

---

[1]) Nach (92), weil $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$.

ts die mit r schwächer abnehmenden Glieder — soweit sie nicht schwinden — über die stärker abnehmenden Glieder übergen.

Veiter ist noch zu bemerken, daß die angegebene Entwicklung dann genau genug richtig ist, wenn man sich auf Entfernungen chränkt, welche groß genug gegenüber den Dimensionen der leküle sind. In größerer Nähe wird man deshalb nur mit sehr er Annäherung die wirkliche Ladungsverteilung durch solche iven Anordnungen unendlich großer Ladungen in unendlich nen Abständen ersetzen können; hier wird es dann auch auf die kliche Ladungsverteilung ankommen. Bei kompliziert aufgebauten en z. B. wird es ferner in der Nähe des Ions darauf ankommen, ob Überschußladung nahe am äußeren Teil des Moleküls oder mehr Innern seinen Sitz hat usw. Wo solche Dinge eine Rolle spielen, l es jedoch zweckmäßig sein, nicht von allgemeinen Überlegungen zugehen, sondern von speziellen Bildern, welche den speziellen hältnissen Rechnung tragen.

. Die auf ein starr gedachtes Molekül im elektrischen Feld geübten Kräfte. Die potentielle Energie eines solchen Moleküls im elektrischen Felde.

achdem wir im vorigen Paragraph gesehen haben, wie die elekche Wirkung eines Moleküls durch die charakteristischen Größen ung, Dipolmoment, elektrische Hauptträgheitsmomente charakiert werden kann, wollen wir nun, soweit das für unsere Zwecke vendig ist, die auf ein Molekül im elektrischen Felde ausgeübten *fte bzw. die Energie eines Moleküls im elektrischen Felde* diskuen. Wir nehmen hierfür zunächst an, daß die *Ladungsanordnung Molekül* durch das äußere Feld nicht verändert werde, das Molekül sozusagen *starr* sei. Dies wird natürlich nur in erster Näherung effen. Wie wir die Änderung der Ladungsanordnung durch das ere Feld berücksichtigen können, werden wir in den nächsten en Paragraphen behandeln. Hier sehen wir also zunächst daab.

ir behandeln die Fälle Ion, Dipolmolekül, Quadrupolmolekül ich.

Haben wir zunächst ein *Ion* von der Ladung e, so besitzt dieses an einer Stelle, wo das elektrische Potential Ψ herrscht, die potentielle *Energie*

$$U = e\,\Psi.$$

Die *Kraft* auf das Ion ist in Richtung des stärksten Gefälles von Ψ gerichtet und nach Größe und Richtung gegeben durch:

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} U = -e \operatorname{grad} \Psi,$$

oder da:

$$-\operatorname{grad} \Psi = \mathfrak{E},$$

wo $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke:

$$\mathfrak{K} = e\,\mathfrak{E},$$

wie es sich auch unmittelbar aus der Definition der Feldstärke als Kraft pro Ladungseinheit ergibt.

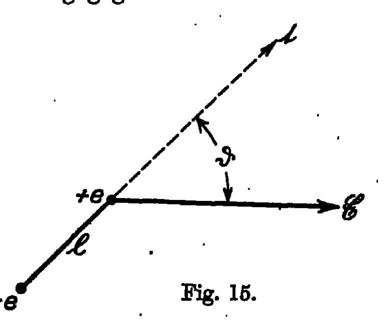


Fig. 15.

Haben wir einen *Dipol* vom Moment μ, und befindet sich dieser an einer Stelle, wo die Feldstärke $\mathfrak{E}$ herrscht, so hängt die Energie des Dipoles von seiner Orientierung zur Feldstärke ab. Nennen wir den Winkel zwischen der Richtung $\mathfrak{l}$ des Momentes ($\mathfrak{l}$ gerechnet von der negativen zur positiven Ladung) und der Richtung der Feldstärke ϑ (s. Fig. 15), so ist die *Energie*:

$$U = -\mu E \cdot \cos\vartheta, \tag{93}$$

wo E der Absolutwert der Feldstärke ist.

Sind nämlich Ψ_-, Ψ_+ die Werte des elektrischen Potentials an den Stellen der Ladungen $-e$ bzw. $+e$, bedeutet weiter l den Abstand zwischen den beiden Ladungen, $\mu = l \cdot e$ also den Absolutwert des Momentes, so ist die Energie des Dipols:

$$U = -e\,\Psi_- + e\,\Psi_+.$$

Nun kann man aber entwickeln:

$$\Psi_+ = \Psi_- + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}}\, l + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2}\, l^2 + \cdots,$$

wo $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{l}}$ den Differentialquotient einer Größe in der Richtung $\mathfrak{l}$ von der Ladung $-e$ zur Ladung $+e$ bedeutet. Es wird also:

$$U = e\left[\frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}}\, l + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2}\, l^2 + \cdots\right] = \mu\left[\frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}} + \frac{l}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2} + \cdots\right].$$

Alle Glieder bis auf das erste werden aber in der Grenze für une
Abstand der Ladungen unendlich klein, also bleibt:

$$U = \mu \frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}}.$$

Es ist aber

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}} = -\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}} = -E \cos \vartheta$$

die negative Komponente der Feldstärke in Richtung von $\mathfrak{l}$, s

$$U = -\mu E \cos \vartheta.$$

Die *Energie* des Dipols hat also ihren kleinsten W
wenn $\vartheta = 0$, d. h. wenn der Dipol in Richtung von (
ihren größten Wert $+\mu E$, wenn $\vartheta = \pi$, d. h. wenn e
gesetzt liegt.

Der Abhängigkeit der Energie vom Winkel entsprich
moment D um eine Achse senkrecht zu $\mathfrak{l}$ und $\mathfrak{E}$, das sich b

$$D = -\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = -\mu E \sin \vartheta.$$

Dieses Drehmoment sucht den Dipol in die Richtung de
zu drehen. Das Drehmoment verschwindet sowohl, w
als auch, wenn $\vartheta = \pi$ ist. Aber nur die Lage $\vartheta = 0$ is
diese hat die Energie ein Minimum.

Die *Kraft* auf den Dipol wird:

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} U = \mu \operatorname{grad}(E \cdot \cos \vartheta);$$

sie hat also nur dann einen von Null verschiedenen Wer
Feldstärke räumlich variiert, d. h. *nur in einem inhomo*

Für den Fall, daß wir es mit einem *Quadrupolmole*
haben, das durch seine drei elektrischen Hauptträgheitsm
Θ_2, Θ_3 charakterisiert ist, können wir die Gesamtenerg
samtkräfte aus den einzelnen Beiträgen für die drei einzel
Θ_1, Θ_2, Θ_3 zusammensetzen. Für unsere Zwecke gen
Energie für einen einzelnen Quadrupol vom elektrischer
moment Θ anzugeben. Wir nennen $\mathfrak{l}$ die durch das Trägh
gegebene Richtung[1]), $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, $\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}$ als
ponente der Feldstärke in Richtung von $\mathfrak{l}$.

---

[1]) In welcher Richtung wir $\mathfrak{l}$ positiv rechnen, ist belanglos (
auf S 99.)

Sei a der Abstand der bei den Ladungen $+e^{(1)}$, $+e^{(2)}$ ($e^{(1)} = e^{(2)} = e$) von der Ladung $-2e$ (s. Fig. 16), Ψ_- das Potential an der Stelle der Ladung $-2e$, $\Psi^{(1)}$ bzw. $\Psi^{(2)}$ das Potential an den Stellen der Ladungen $+e^{(1)}$ bzw. $+e^{(2)}$, dann ist die Energie:

$$U = -2e\Psi_- + e\Psi_+^{(1)} + e\Psi_+^{(2)}.$$

Nun kann man die Potentiale $\Psi_+^{(1)}$ und $\Psi_+^{(2)}$ an den Stellen der beiden positiven Ladungen ausdrücken durch das Potential Ψ_- und die Ableitungen des Potentials in der Richtung $\mathfrak{l}$ des Quadrupols, indem man entwickelt:

$$\Psi_+^{(1)} = \Psi_- - \frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}} a + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2} a^2 - \cdots; \quad \Psi_+^{(2)} = \Psi_- + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}} a + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2} a^2 + \cdots$$

Dabei bedeutet $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{l}}$ den Differentialquotient einer Größe in Richtung von $\mathfrak{l}$.

Es wird also[1]):

$$U = e a^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2} = \frac{\Theta}{2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathfrak{l}} = -\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathfrak{l}^2} = -\frac{\partial \mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}}{\partial \mathfrak{l}}.$$

Also ergibt sich:

Die *Energie* wird:

$$U = -\frac{\Theta}{2}\frac{\partial \mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}}{\partial \mathfrak{l}}, \qquad (96)$$

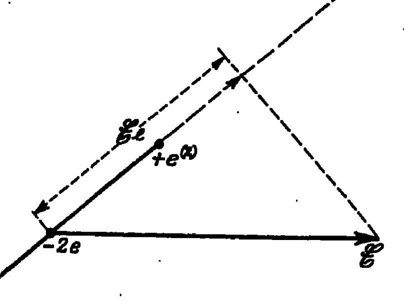


Fig. 16.

wo $\frac{\partial \mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}}{\partial \mathfrak{l}}$ den Zuwachs der in Richtung des Trägheitsmomentes Θ genommenen Komponente der Feldstärke, gerechnet pro Längeneinheit, bedeutet[2]).

Die Energie hat also nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn $\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}$ längs variiert. In einem *homogenen Felde*, wo $\mathfrak{E}$ und damit $\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}$ überall konstant ist, ist also *U stets Null*, wie auch der Quadrupol orientiert sein mag, und es wird daher in einem homogenen Felde auf einen Quadrupol weder eine Kraft noch ein Drehmoment ausgeübt. In einem *inhomogenen Felde* jedoch erfährt der Quadrupol (außer in speziellen Lagen) sowohl eine *Kraft* wie ein *Drehmoment*,

---

[1]) Höhere Glieder verschwinden für unendlich kleines a.

[2]) Wie man sieht, ist es gleichgültig, ob man $\mathfrak{l}$ in der in der Figur gezeichneten Richtung oder in der entgegengesetzten wählt; denn mit $\mathfrak{l}$ wechselt auch $\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}$ das Vorzeichen.

da U dann vom Orte und von der Orientierung abhängt. Wir verzichten darauf, die sich hierfür ergebenden Ausdrücke anzugeben, da wir dies für unsere Zwecke nicht brauchen.

§ 3. Die Polarisierbarkeit der Moleküle.

Im bisherigen haben wir so getan, als ob die Ladungsanordnung im Molekül durch das Vorhandensein eines äußeren Feldes nicht verändert würde; d. h., da die Ladungsanordnung einen Ersatz für die mittleren Lagen der bewegten Elektronen darstellte, als ob die Elektronenbahnen in einem im elektrischen Felde befindlichen Molekül dieselben wie in einem jeder äußeren Einwirkung entzogenen Molekül wären. Dies ist natürlich nur mit Annäherung richtig. So wissen wir z. B. aus dem Starkeffekt, daß die Elektronenbahnen im Atom durch ein äußeres Feld modifiziert werden. Im Hinblick auf die ganze Anlage unserer Überlegungen wäre es nicht angebracht, hier detailliertere modellmäßige Überlegungen anzustellen. Wir wollen vielmehr lediglich einen Ansatz machen, welcher zum Ausdruck bringt, daß die mittleren Lagen der Ladungen durch ein äußeres Feld geändert werden. Es ist dies derselbe Ansatz, welcher z. B. der klassischen Dispersionstheorie des Lichtes zugrunde liegt, nur werden wir weniger weitgehende Folgerungen aus diesem Ansatz ziehen, als es jene Theorie tut.

Zunächst nehmen wir zur Vereinfachung an, daß das elektrische Feld, in dem sich das Molekül befindet, zeitlich und räumlich konstant sei. Dann werden die Änderungen der mittleren Lagen der Ladungen von der Orientierung des Moleküls zur Feldrichtung und dem Absolutwerte der Feldstärke abhängen. Für unsere Überlegungen, welche nur auf eine Abschätzung der elektrischen Energie eines Moleküls in der Nähe der Oberfläche eines festen Körpers abzielen, genügt es, den *Einfluß der Orientierung* des Moleküls *hier zu vernachlässigen* und anzunehmen, daß in jedem Falle die mittleren Lagen aller positiven Ladungen eine Verschiebung in Richtung der Feldstärke und die mittleren Lagen der negativen Ladungen eine Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung erfahren, wobei bei gegebener Feldstärke die Größe der Verschiebung unabhängig von der Orientierung des Moleküls sei. Die Größe der Verschiebung nehmen wir ferner in erster Näherung für jede Ladung

als der Größe der Feldstärke proportional an; d. h. wir tun so, als ob jede Ladung in ihrer mittleren Lage durch eine „quasielastische" Kraft an ihre mittlere Lage gebunden sei; und zwar ist diese *Bindung „isotrop"*, da die Verschiebung unabhängig von der Orientierung sein soll. Dann wird also im elektrischen Felde jedes Molekül ein *„induziertes elektrisches Moment"* $\mathfrak{m}_i$ annehmen, welches in Richtung der Feldstärke gerichtet, und dessen Größe der Feldstärke proportional ist. Wir setzen also für dieses induzierte Moment an:

$$\mathfrak{m}_i = \alpha\,\mathfrak{E}, \tag{97}$$

wo α das Moment bedeutet, welches die Feldstärke $\mathfrak{E} = 1$ (gemessen im elektrostatischen Maßsystem) im Molekül induziert. Die Größe α nennen wir die *„Polarisierbarkeit"* des Moleküls. Ihre Dimension ist die eines Volumens; sie wird also in cm^3 gemessen. α ist stets positiv, d. h. es gibt kein elektrisches Analogon zum Diamagnetismus. (Bei diesem ist das durch das magnetische Feld erzeugte Moment der Feldstärke entgegengesetzt gerichtet.) Die Größe α ist, da durch den inneren Bau des Moleküls bestimmt, als im wesentlichen *temperaturunabhängig* anzusehen.

Die *Größenordnung* von α ist die des Volumens der Moleküle, also:

$$\alpha \cong (10^{-8})^3\,cm^3 \cong 10^{-24}\,cm^3.$$

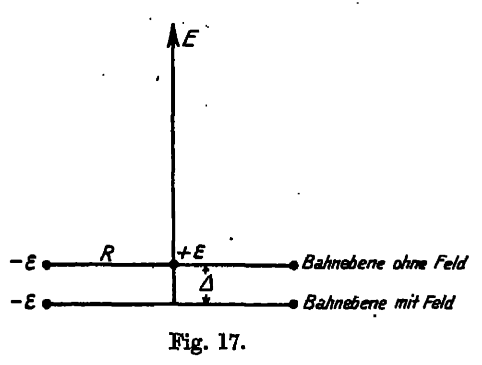


Fig. 17.

Zur Veranschaulichung wollen wir an einem einfachen Beispiel die Größenordnung von α berechnen. Nehmen wir ein Wasserstoffatom, in welchem das Elektron von der Ladung $-\varepsilon$ in einer Kreisbahn vom Radius R um den Kern der Ladung $+\varepsilon$ umlaufe, und setzen wir es der Wirkung einer senkrecht zur Bahn des Elektrons gerichteten Feldstärke E aus, dann wird die Wirkung der Feldstärke darin bestehen, daß sich die Lage des Kernes und der Bahn in der in der Fig. 17 gezeichneten Weise ändert (es ist die Projektion der Bahn auf eine Ebene senkrecht zur Bahn gezeichnet): Kern und Bahn werden um eine kleine Strecke Δ in Richtung der Feldstärke gegeneinander verschoben. Ist die Feldstärke nicht zu groß, d. h. klein genug gegenüber der vom Kern herrührenden Feldstärke, welche das Elektron in seiner Bahn hält, dann wird Δ klein gegen den Radius der Bahn sein und der Radius der Bahn als unverändert angesehen werden können.

Für die Bahn ohne Feld gilt als Gleichgewichtsbedingung, daß die zwischen Elektron und Kern wirkende COULOMBsche Kraft der Zentrifugalkraft das Gleichgewicht hält[1]). Nennen wir m die Masse des Elektrons und ω die Winkelgeschwindigkeit seines Umlaufs, dann gilt also:

$$\frac{\varepsilon^2}{R^2} = m\,\omega^2 R,$$

wo der linke Ausdruck die COULOMBsche Kraft, und der rechte Ausdruck die Zentrifugalkraft darstellt.

Für die Bahn des Elektrons im Felde $\mathfrak{E}$ haben wir jetzt zwei Gleichgewichtsbedingungen, nämlich eine für die Kräfte in Richtung der Feldstärke und eine für die Kräfte senkrecht dazu. Die letztere Bedingung kann, wenn die Feldstärke und damit auch Δ genügend klein ist, als unverändert angesehen werden. Für die Kräfte in Richtung der Feldstärke gilt:

$$\varepsilon\,\mathfrak{E} = \frac{\varepsilon^2}{R^2}\,\frac{\Delta}{R}, \tag{98}$$

da $\varepsilon\,\mathfrak{E}$ die äußere in dieser Richtung wirkende Kraft und $\frac{\varepsilon^2}{R^2}\frac{\Delta}{R}$ die Komponente der COULOMBschen Kraft ist, welche in der entgegengesetzten Richtung wie die äußere Kraft wirkt. Statt (98) können wir auch schreiben:

$$\varepsilon\,\Delta = R^3\,\mathfrak{E}.$$

$\varepsilon\,\Delta$ ist aber nichts anderes als das induzierte Moment $\mathfrak{m}_i$, welches das Atom im Felde $\mathfrak{E}$ annimmt, denn der elektrische Schwerpunkt der Kreisbahn, auf welcher die Ladung $-\varepsilon$ umläuft, liegt im Abstande Δ von der positiven Ladung $+\varepsilon$ des Kernes, und der Kern ist gegen jenen Schwerpunkt in Richtung der Feldstärke verschoben. Das induzierte Moment ist also:

$$\mathfrak{m}_i = \varepsilon\,\Delta = \alpha\,\mathfrak{E}$$

mit

$$\alpha = R^3.$$

Die Polarisierbarkeit α ist also in diesem Beispiel gleich der dritten Potenz des Radius der Bahn, ergibt sich mithin von der Größenordnung des Volumens der Moleküle.

Die Polarisierbarkeit der Moleküle eines Stoffes steht in engem Zusammenhang mit dessen Dielektrizitätskonstante (abgekürzt D.K.) bzw. seiner Molekularrefraktion. Aus diesen Größen wird auch auf die Größe der Polarisierbarkeit geschlossen. Es mag daher dieser Zusammenhang kurz diskutiert werden.

Bringen wir einen die Elektrizität nicht leitenden Stoff, der aus neutralen Molekülen besteht, in ein homogenes elektrisches Feld, so nimmt jedes Kubikzentimeter des Stoffes ein — wie die Erfahrung zeigt — der elektrischen Feldstärke proportionales Moment $\mathfrak{P}$ an. Man bezeichnet $\mathfrak{P}$ als die „*elektrische Pola-*

[1]) Der Kern kann wegen seiner die Masse des Elektrons fast um das 2000-fache übertreffenden Masse als ruhend angesehen werden.

risation". Die elektrische Feldstärke ist dabei definiert als die Kraft pro Ladungseinheit, wenn man sich diese gemessen denkt in einem im Innern des Stoffes in Richtung des Feldes gelegten dünnen und langen Kanal. Erzeugt man das Feld z. B. durch einen Plattenkondensator, dessen Platten den Abstand d und die Potentialdifferenz V gegeneinander haben, so ist diese Feldstärke gegeben durch das Verhältnis V/d. Diese Feldstärke wird sich von der an der Stelle eines im Innern des Stoffes befindlichen Moleküls herrschenden Feldstärke $\mathfrak{E}$ unterscheiden. Wir wollen sie deshalb zum Unterschied $\mathfrak{E}'$ nennen und setzen:

$$\mathfrak{P} = \varkappa \mathfrak{E}', \tag{99}$$

wo der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ die sog. elektrische „*Suszeptibilität*" bedeutet. Diese steht mit der D.K., die wir D nennen wollen, in dem Zusammenhang[1]):

$$\varkappa = \frac{D-1}{4\pi}. \tag{100}$$

so daß also auch gilt:

$$\mathfrak{P} = \frac{D-1}{4\pi}\mathfrak{E}', \tag{101}$$

Das Auftreten einer der Feldstärke proportionalen Polarisation ist nun molekulartheoretisch zu deuten. Nehmen wir der Einfachheit halber zunächst an, wir hätten es mit einem Stoff zu tun, dessen Moleküle *keine festen*, d. h. ohne äußeres Feld vorhandenen, *Dipole* tragen. Dann wird nach unseren Vorstellungen im elektrischen Felde jedes Molekül polarisiert werden, d. h. ein in Richtung der Feldstärke gerichtetes induziertes Moment annehmen. Wollen wir es berechnen, so müssen wir die im Innern des Stoffes an der Stelle eines Moleküls herrschende Feldstärke kennen, welche ihrerseits wieder von der Polarisation abhängt. Diese Feldstärke, die wir $\mathfrak{E}$

---

[1]) Es ist $\mathfrak{D} = D\mathfrak{E}'$, wo $\mathfrak{D}$ die „*dielektrische Verschiebung*", d. h. die Kraft pro Ladungseinheit im Innern des Stoffes, gemessen gedacht in einem senkrecht zur Richtung der Feldstärke herausgeschnittenen Raum von sehr kleiner Höhe (in Richtung der Feldstärke) und großer Breite (senkrecht dazu). Allgemein gilt nun $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}' + 4\pi\mathfrak{P}$ (unabhängig davon, ob zwischen Feldstärke und Polarisation Proportionalität besteht oder nicht). Ist nun $\mathfrak{D} = D\mathfrak{E}'$, so ist also $D\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}' + 4\pi\mathfrak{P}$ oder $\mathfrak{P} = \frac{D-1}{4\pi}\mathfrak{E}'$. Setzt man also an $\mathfrak{P} = \varkappa\mathfrak{E}'$, so ist $\varkappa = \frac{D-1}{4\pi}$.

nennen, wird nun weder mit der Feldstärke $\mathfrak{E}'$ noch mit der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$ identisch sein. Sie kann nur auf Grund einer molekularen Vorstellung berechnet werden. Diese Berechnung ist von H. A. LORENTZ[1]) ausgeführt. Sie ergibt, unter der Voraussetzung, daß das betrachtete Molekül entweder im Eckpunkt eines regulären Molekülgitters liegt oder daß die umgebenden Moleküle regellos gelagert sind, für $\mathfrak{E}$ das Resultat:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}. \tag{102}$$

Dabei haftet — gemäß den der Rechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen — dem Zahlenfaktor $\frac{4\pi}{3}$ eine Unsicherheit an. Sicher ist allgemein nur, daß ein Zusammenhang dieser Art besteht, bei welchem aber der Zahlenfaktor einen anderen Wert haben kann. Will man also diese Unsicherheit vermeiden, so tut man gut, sich auf Fälle zu beschränken, wo die Wirkung der umgebenden Moleküle gegenüber der Wirkung des Feldes $\mathfrak{E}'$ verschwindet, d. h. wo die Polarisation $\mathfrak{P}$ klein gegenüber der Feldstärke $\mathfrak{E}'$ ist. Dies ist dann der Fall, wenn man sich auf Gase beschränkt, wo die Moleküle weit voneinander entfernt sind. Legen wir aber hier zunächst einmal den LORENTZschen Zahlenfaktor $\frac{4\pi}{3}$ zugrunde, so nimmt also unter Einwirkung der Feldstärke $\mathfrak{E}$ jedes Molekül ein induziertes Moment

$$\mathfrak{m}_i = \alpha\,\mathfrak{E} = \alpha\left[\mathfrak{E}' + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right] \tag{103}$$

an. Das Moment $\mathfrak{P}$ pro cm^3 ist nun gleich der Summe der Momente aller darin vorhandenen Moleküle. Sind diese n, so ist also:

$$\mathfrak{P} = n\,\mathfrak{m}_i = n\,\alpha\left[\mathfrak{E}' + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right].$$

Hieraus folgt:

$$\mathfrak{P} = \frac{n\,\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}n\,\alpha}\mathfrak{E}'. \tag{104}$$

---

[1]) H. A. LORENTZ, The theory of electrons, Teubner 1909, S. 303, Note 54.

Vergleicht man dies mit der Definition der D.K. [s. (101)], so ergibt sich als Zusammenhang zwischen der D.K. und der Polarisierbarkeit der Moleküle:

$$\frac{D-1}{4\pi} = \frac{n\alpha}{1-\frac{4\pi}{3}n\alpha}. \tag{105}$$

Er enthält natürlich noch die Anzahl der in 1 cm³ enthaltenen Moleküle. Löst man (105) nach α auf, so erhält man:

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{4\pi}{3}n\alpha.$$

Die Anzahl n der Moleküle pro cm³ kann man noch durch die Dichte und das Molekulargewicht des Stoffes ausdrücken. Ist ϱ die Dichte (in g/cm³), M das Molekulargewicht und $\mathsf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl (Anzahl Moleküle pro Molekulargewicht), so ist:

$$n = \frac{\varrho\mathsf{N}}{M},$$

und also wird:

$$\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}\mathsf{N}\alpha. \tag{106a}$$

Den Ausdruck $\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\varrho}$ nennen wir die „*Molekularpolarisation*".

Beschränkt man sich auf Gase, wo $\mathfrak{P} \ll \mathfrak{E}'$, d. h. D nahe gleich 1 ist, so kann man statt dessen schreiben:

$$(D-1)\frac{M}{\varrho} = 4\pi\mathsf{N}\alpha. \tag{106b}$$

Dieses Resultat ist dann von dem speziellen Wert $\frac{4\pi}{3}$ des Zahlenfaktors in (102) unabhängig.

Hiernach kann also die *Polarisierbarkeit* α der Moleküle *aus der D.K. berechnet* werden; allerdings *nur unter der Voraussetzung, daß die Polarisation allein auf induzierte Momente* der Moleküle *zurückzuführen* sei. Diese Voraussetzung ist nur dann zutreffend, wenn die Moleküle keine festen Dipole tragen. Haben die Moleküle nämlich feste Dipole, dann wird unter Einwirkung eines äußeren Feldes eine Polarisation $\mathfrak{P}$ nicht nur durch die induzierten Momente zustande kommen, sondern auch durch eine Einstellung der festen, schon

ohne äußeres Feld vorhandenen Dipole in Richtung des Feldes. Eines der Kriterien für die Existenz fester Dipolmomente bietet, wie DEBYE[1]) gezeigt hat, die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der D.K. Die festen Dipole sind nämlich unter Einwirkung der Feldstärke bestrebt, sich in Richtung der Feldstärke zu richten, da dieser Richtung die kleinste Energie gegen das Feld entspricht. An der vollständigen Einstellung werden sie aber durch die Wärmebewegung gehindert. Der Grad der zustande kommenden Einstellung und damit die zustande kommende Polarisation hängt vom Verhältnis der potentiellen Energie eines ausgerichteten Dipoles zur mittleren Energie kT der Temperaturbewegung ab. Je tiefer die Temperatur und je größer die Feldstärke E ist, um so vollständiger wird bei gegebenem Moment μ die Einstellung sein. Die Rechnung zeigt, daß für Feldstärken von erreichbarer Größe und bei den Momenten, wie sie die Moleküle wirklich besitzen, und für nicht zu tiefe Temperaturen die durch die Einstellung erzeugte Polarisation der Feldstärke proportional wird, so daß auch hier die Definition einer D.K. nach (101) möglich ist. Aber diese D.K. muß nun nicht nur auf die Polarisierbarkeit der Moleküle zurückgeführt werden, sondern auch auf die Einstellung der festen Dipole, die noch von der Temperatur abhängt. Dem entspricht es, daß man in dem Ausdruck (106b) für die Molekularpolarisation rechts ein Glied hinzuzufügen hat, welches das Moment der Moleküle und die Temperatur enthält. Dieses Glied kann groß gegenüber dem die Polarisierbarkeit enthaltenden Gliede werden, so daß die Berechnung von α aus der Formel (106b) hier zu ganz falschen Werten führen würde.

Will man für Dipolmoleküle auf den Wert der Polarisierbarkeit schließen, so muß man entweder die Einstellung der Dipole in Rechnung setzen oder aber einen Fall suchen, bei dem eine Einstellung der Dipole nicht in Frage kommt, wohl aber die Polarisierbarkeit eine Rolle spielt. Die erste Möglichkeit wollen wir hier nicht diskutieren, da sie uns zu weit führen würde. Hingegen wollen wir kurz auf die zweite Möglichkeit hinweisen. Auf diese wird man durch folgende Überlegung geführt: Setzt man einen Dipolmoleküle enthaltenden Stoff plötzlich einem elektrischen Felde aus, so wird die Einstellung der Dipole eine gewisse Zeit erfordern. Nimmt man

[1]) P. DEBYE, Phys. Zs. *13*, 97. 1912.

also ein elektrisches Feld, das schnell genug seine Richtung wechselt, so werden die Dipole keine Zeit mehr haben, mit ihrer Einstellung dem schnell wechselnden Felde zu folgen, sich also überhaupt nicht mehr einstellen[1]). Es wird also dann eine Polarisation nur noch durch induzierte Momente zustande kommen. Für solche Wechselfelder, d. h. elektrische Wellen genügend hoher Frequenz, tritt dann an Stelle der D.K. das Quadrat des Brechungsindex, und an Stelle von (106 a) tritt dann die Beziehung:

$$\frac{\mathfrak{n}_\infty^2 - 1}{\mathfrak{n}_\infty^2 + 2}\,\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}\,\mathsf{N}\,\alpha \tag{107}$$

oder für Gase, unabhängig von dem Lorentzschen Resultat für den Zahlenfaktor in (102):

$$(\mathfrak{n}_\infty^2 - 1)\,\frac{M}{\varrho} = 4\pi\,\mathsf{N}\,\alpha\,. \tag{107b}$$

Dabei haben wir den Brechungsindex mit $\mathfrak{n}_\infty$ bezeichnet. Das soll andeuten, daß man nicht den für eine beliebige Frequenz, d. h. Wellenlänge, genommenen Brechungsindex einsetzen darf, sondern den aus dem Verlauf des Brechungsexponenten im optischen Gebiet für unendlich lange Wellen, d. h. für die Frequenz 0, extrapolierten Wert. Dies ist deshalb erforderlich, weil nur für Frequenzen, die klein gegenüber den Umlaufsfrequenzen der Elektronen sind, die induzierten Momente mit dem statischen Feldern entsprechenden Proportionalitätsfaktor der Feldstärke proportional werden. Natürlich entsteht durch diese Extrapolation eine gewisse Unsicherheit über die genauen Werte von α, die aber nicht groß ist und für unsere Abschätzungen keinerlei Rolle spielt.

Der Ausdruck auf der linken Seite von (107) ist unter dem Namen „Molekularrefraktion" bekannt (hier extrapoliert für unendlich lange Wellen). Die Gleichung ist die sog. Lorenz-Lorentzsche

[1]) Das Übergangsgebiet, in welchem mit zunehmender Frequenz der Schwingung die Einstellung der Dipole aufhört, gibt Anlaß zu einer anomalen Dispersion, d. h. einer Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Frequenz und gleichzeitiger Absorption. Die Größenordnung der Wellenlängen für dieses Übergangsgebiet wird bei Flüssigkeiten durch die Größe des Dipolmomentes und den Reibungskoeffizient der Flüssigkeitsmoleküle gegen Drehung sowie die absolute Temperatur bestimmt; sie beträgt unter gewöhnlichen Umständen etwa 1 cm (P. Debye, Ber. d. D. Phys. Ges. *15*, 777. 1913; Tummers, Diss. Utrecht, 1914).

Beziehung. Nach ihr kann die Polarisierbarkeit α aus der Molekularrefraktion berechnet werden, und zwar auch für Moleküle mit festen Dipolen.

Es zeigt sich, daß für gewisse Substanzen, die wir als solche ohne feste Dipole anzusprechen haben, Molekularrefraktion (extrapoliert für unendlich lange Wellen) und Molekularpolarisation nahe übereinstimmende Werte besitzen. So ist z. B. für Sauerstoff von 0° und 76 cm Hg Druck:

$$D - 1 = 0{,}543 \cdot 10^{-3};\ \mathfrak{n}_\infty^2 - 1 \cong 0{,}53 \cdot 10^{-3}.$$

Daraus berechnet sich α zu etwa:

$$1{,}58 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3.$$

Für andere Substanzen hingegen, deren Moleküle wir als Dipolmoleküle anzusprechen haben, ist diese Übereinstimmung nicht vorhanden. Die Molekularpolarisation ist hier wesentlich größer als die Molekularrefraktion. So ist z. B. für Ammoniakdampf von 0° und 76 cm Hg Druck:

$$D - 1 = 8{,}4 \cdot 10^{-3},$$

während $\mathfrak{n}_\infty^2 - 1$ ungefähr beträgt:

$$\mathfrak{n}_\infty^2 - 1 \cong 0{,}74 \cdot 10^{-3}.$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation kann das Dipolmoment des NH_3-Moleküls berechnet werden. Es ergibt sich zu:

$$1{,}53 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{e.s.e.} \times \mathrm{cm}.$$

Es erscheint angebracht, noch einige kurze Bemerkungen über die ältere Clausius-Mosottische Theorie zu machen. Diese Theorie sah die Moleküle als leitende Kugeln an, in welchen Ladungen frei beweglich sind, ohne aber die Kugeln verlassen zu können. Auf Grund dieses Bildes findet man für das induzierte elektrische Moment $\mathfrak{m}_i$, welches ein Molekül vom Radius R unter Einwirkung einer Feldstärke $\mathfrak{E}$ annimmt, nach den Gesetzen der Elektrostatik den Wert:

$$\mathfrak{m}_i = R^3 \mathfrak{E},$$

so daß man auch bei diesem Bilde von einer Polarisierbarkeit α der Moleküle sprechen kann, die sich hier gleich der dritten Potenz des Radius des Moleküls ergibt. Man gelangt also zu einer der Gleichung (106a) entsprechenden Gleichung:

$$\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\varrho} = \mathsf{N}\omega,$$

wo $\omega = \frac{4\pi}{3} R^3$ das Volumen eines Moleküls bedeutet. Man könnte also hiernach das Volumen der Moleküle aus der D.K. berechnen. Entnimmt man andererseits das Volumen der Moleküle z. B. aus dem b der van der Waals-

schen Gleichung und vergleicht es mit dem aus der D.K. berechneten Werte, so erhält man in den Fällen, wo Molekularpolarisation und -refraktion nahe übereinstimmen, bemerkenswerterweise die gleiche Größenordnung[1]). Dabei fällt allerdings auf, daß in diesen Fällen das nach CLAUSIUS-MOSOTTI berechnete Volumen stets kleiner ausfällt, als das aus dem VAN DER WAALSschen b folgende. Von unserem Standpunkte aus ist das verständlich. Denn nach unserem Ansatze sind die Ladungen im Molekül nicht frei beweglich, sondern durch quasielastische Kräfte an ihre Ruhelagen gebunden; sie sind also weniger verschieblich als nach dem Ansatz von CLAUSIUS-MOSOTTI. Soll also das CLAUSIUS-MOSOTTIsche Bild die richtigen Werte für die Molekularpolarisation liefern, so kann das nur dadurch erreicht werden, daß das Volumen der Moleküle kleiner angenommen werden muß, als es wirklich ist und sich z. B. aus dem VAN DER WAALSschen b ergibt.

Des weiteren ist natürlich die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Theorie nicht imstande, das Verhalten der Stoffe mit Dipolmolekülen zu erklären. Hier ergibt die Berechnung des Volumens der Moleküle aus der Molekularpolarisation viel *zu große* Werte für das Volumen, weil die D.K. bei CLAUSIUS-MOSOTTI lediglich auf induzierte Momente zurückgeführt wird.

§ 4. Die Kraft auf ein polarisierbares Molekül im elektrischen Feld. Die Energie eines solchen Moleküls im elektrischen Feld.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Kraft anzugeben, welche ein Molekül infolge seiner Polarisierbarkeit im elektrischen Felde erfährt, bzw. die Energie, welche es im elektrischen Felde besitzt. Wir nehmen das Resultat voraus: Ein Molekül erfährt infolge seiner Polarisierbarkeit nur dann eine *Kraft*, wenn der Absolutwert der elektrischen Feldstärke räumlich variiert, d. h. *nur in einem inhomogenen Felde*. Die Kraft ist stets in Richtung des größten Anstieges des Quadrates der elektrischen Feldstärke gerichtet, d. h. sie sucht das Molekül immer an Stellen zu treiben, wo das Quadrat der Feldstärke am größten ist. Die *Kraft* ist gegeben durch:

$$\mathfrak{K}_\alpha = \frac{\alpha}{2} \operatorname{grad} E^2, \qquad (108)$$

oder in Komponenten geschrieben:

$$(\mathfrak{K}_\alpha)_x = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial (E^2)}{\partial x}, \quad (\mathfrak{K}_\alpha)_y = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial (E^2)}{\partial y}, \quad (\mathfrak{K}_\alpha)_z = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial (E^2)}{\partial z}. \qquad (108\text{a})$$

Die Kraft ist also um so größer, je größer die Polarisierbarkeit α des Moleküls und je stärker die räumliche Änderung des Quadrates der Feldstärke ist.

---

[1]) PH. A. GUYE, C. R. *110*, 141. 1890; Arch. de Genève (3) *23*, 197 u. 204. 1890. Vgl. P. DEBYE, in MARX, Handbuch der Radiologie Bd. VI, S. 607.

Die *Energie*, welche das Molekül infolge seiner Polarisierbarkeit an einer Stelle besitzt, wo die Feldstärke den Absolutwert E hat, d. h. die Arbeit, die notwendig ist, um das Molekül von einer Stelle, wo die Feldstärke Null herrscht, an die Stelle der Feldstärke E zu bringen, ist gegeben durch:

$$U_\alpha = -\frac{\alpha}{2} E^2. \tag{109}$$

Das negative Zeichen bedeutet, daß Arbeit gewonnen wird, wenn das Molekül von einer feldlosen Stelle an die Stelle der Feldstärke E gebracht wird.

Diese Ausdrücke entsprechen ganz der aus den Grundversuchen der Elektrostatik bekannten Tatsache: Ein beliebiger ungeladener Körper wird im Felde eines geladenen Körpers stets von diesem angezogen, gleichgültig welchen Vorzeichens dessen Ladung ist. Er wird stets so „influenziert" (d. h. polarisiert), daß er angezogen wird. Da der Absolutwert der Feldstärke mit Annäherung an den geladenen Körper zunimmt, so bedeutet das Auftreten der Anziehung nichts anderes, als daß der influenzierte Körper Kräfte erfährt, welche ihn nach Stellen mit größerem Absolutwert der Feldstärke treiben.

Die angegebenen Ausdrücke für die Kraft bzw. Energie ergeben sich leicht in folgender Weise:

In § 2 hatten wir abgeleitet, daß ein elektrischer Dipol vom Moment μ nur in einem inhomogenen Feld eine Kraft erfährt; diese ist gegeben durch [s. (95)]:

$$\mathfrak{K} = \mu \operatorname{grad} (E \cdot \cos \vartheta),$$

wo ϑ den Winkel zwischen der Richtung der Feldstärke und der Richtung des Dipolmomentes bedeutet. Es ist also $E \cdot \cos \vartheta$ die Komponente der Feldstärke in Richtung des Dipolmomentes. In unserem Falle hier ist nun das elektrische Moment durch die Feldstärke $\mathfrak{E}$ induziert und gemäß unserer Annahme über die Isotropie des Moleküls in Richtung der Feldstärke gerichtet. Für das induzierte Moment ist daher $\vartheta = 0$, d. h. $\cos \vartheta = 1$. An Stelle von $E \cos \vartheta$ ist also hier einfach E und für μ das induzierte Moment $\mu_i = \alpha E$ einzusetzen. So ergibt sich für die Kraft:

$$\mathfrak{K}_\alpha = \alpha E \operatorname{grad} E,$$

oder, da $E \operatorname{grad} E = \frac{1}{2} \operatorname{grad} E^2$:

$$\mathfrak{K}_\alpha = \frac{\alpha}{2} \operatorname{grad} E^2,$$

wie oben angegeben.

Aus dem Ausdruck für die Kraft folgt sofort der Ausdruck für die Energie. Denn da die Kraft dem Gradient der Ortsfunktion E^2 proportional ist, so ist

die Arbeit A_{12}, welche zu leisten ist, um das Molekül von einer Stelle 1 an eine Stelle 2 mit den entsprechenden Absolutwerten E_1 und E_2 der elektrischen Feldstärke zu bringen, unabhängig vom Wege und gegeben durch:

$$A_{12} = \frac{\alpha}{2}(E_1^2 - E_2^2).$$

Nimmt man als Stelle 1 eine Stelle, wo die Feldstärke Null ist, und setzt dort die Energie gleich Null, so ist die dann geleistete Arbeit A_2 gleich der Energie $(U_\alpha)_2$ an der Stelle 2 und also:

$$A_2 = (U_\alpha)_2 = -\frac{\alpha}{2} E_2^2,$$

oder für eine beliebige Stelle unter Weglassung des Index:

$$U_\alpha = -\frac{\alpha}{2} E^2,$$

wie oben angegeben.

Somit haben wir sowohl die elektrische Wirkung eines Moleküls, als die Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein Molekül charakterisiert. Es ist klar, daß damit auch die Einwirkung eines Moleküls auf ein anderes gegeben ist.

§ 5. Allgemeine Bemerkungen zu der hier entwickelten Darstellung über die elektrischen Eigenschaften der Moleküle. Bewährung auf den verschiedensten Gebieten.

Die oben entwickelten Darstellungen über die elektrischen Wirkungen der Moleküle wird man als einen konsequenten Versuch zur quantitativen Erfassung der Molekularkräfte ansehen; wenigstens soweit keine wirklich *chemischen Kräfte* in Betracht kommen. Bei diesen letzteren muß nämlich notwendigerweise noch etwas berücksichtigt werden, was die obigen Entwicklungen nicht liefern können: die *Stabilität der Atome und* ihrer *chemischen Verbindungen* zu Molekülen und die *Diskontinuität der Energiewerte* für die freien Atome einerseits und die zu einem Molekül verbundenen Atome andererseits. Die Stabilität der Atome und Moleküle können die obigen Entwicklungen nicht liefern, denn bei ihnen wird das Atom oder Molekül durch ein elektrostatisches Modell ersetzt. Aus den Grundgesetzen der Elektrostatik folgt aber mit Notwendigkeit, daß stabile Anordnungen elektrischer Ladungen durch rein elektrostatische Kräfte nicht hergestellt werden können. Für die Stabilität der Atome und Moleküle ist wesentlich bestimmend, daß das Modell

ein dynamisches sein muß. Damit in Zusammenhang steht die Unvollständigkeit der obigen Entwicklungen in folgendem Sinne: Bekanntlich treten bei großer Annäherung von Molekülen universell abstoßende Kräfte auf, welche eine weitere Annäherung verhindern. Es ist bisher nicht gelungen, diese Kräfte befriedigend zu deuten[1]). Man ist deshalb bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse auf den Notbehelf angewiesen, diese Kräfte formal als mit dem Abstand stark abnehmend anzusetzen (etwa proportional einer hohen negativen Potenz des Abstandes) oder in roherer Darstellung die Atome und Moleküle als harte Gebilde anzusehen, die nicht ineinander eindringen können. In vielen Fällen wird es hierbei genügen, die Moleküle als harte Kugeln anzusehen; doch ist das nicht immer ausreichend, und man kann dann weiter kommen, indem man andere Formen (z. B. Ellipsoide) annimmt. Mit solchen Zusatzannahmen gelingt es dann natürlich auch, stabile Moleküle aus Atomen aufzubauen, indem man die übrigen Kräfte elektrostatisch interpretiert.

Nicht dagegen kann man mit solchen Bildern die Diskontinuität der Energiewerte deuten, welche bei der Vereinigung von Atomen zu einem Molekül vorhanden ist, und die wir als charakteristisch für eine chemische Verbindung anzusehen haben. Diese Vereinigung stellen wir uns so vor: Nähern sich zwei Atome einander, so ändert sich dabei zunächst ihre Energie stetig, bis plötzlich unter Änderung des Bahntypus der Elektronen die Energie sich sprunghaft ändert. Die dabei frei werdende Energie kann z. B. von einem weiteren in der Nähe befindlichen Atom oder Molekül aufgenommen werden. Bleiben nach dieser sprunghaften Änderung der Energie die Atome zusammen, so haben sie sich zu einem Molekül vereinigt. Da nach unseren Vorstellungen die Bahnen der Elektronen durch „Quantenbedingungen“ festgelegt sind, so ist also für die Erklärung der Verbindung von Atomen zu Molekülen die Quantentheorie erforderlich.

Wenn auch infolge unserer in dieser Hinsicht noch lückenhaften Kenntnisse für das vollständige Verständnis der Molekularkräfte ein wesentlicher Punkt noch näherer Aufklärung bedarf, so ist es doch bemerkenswert, daß man auf Grund des in den vorigen Para-

[1]) Anm. bei der Korrektur: Auf Grund der neuen Quantenmechanik wird auch das Verständnis dieser Kräfte angebahnt. Siehe A. Unsöld, Naturwissenschaften *15*, 681, 1927; Zs. f. Phys. *43*, 563, 1927.

graphen dargestellten elektrostatischen Bildes unter Zuhilfenahme von Ansätzen der obenerwähnten Art über die abstoßenden Kräfte eine recht weitgehende Darstellung der Äußerungen der Molekularkräfte zu geben vermag.

Eine kurze Übersicht über die verschiedensten Gebiete, auf welchen sich diese Darstellung bewährt hat, mag dies beleuchten.

Die gesamten Äußerungen der Molekularkräfte können wir in *zwei Gruppen* einteilen: eine Gruppe, die die *Einwirkung äußerer Felder auf die Moleküle* umfaßt; und eine andere Gruppe, unter welche die *Einwirkung der Moleküle aufeinander* fällt. Natürlich ist diese Einteilung nicht streng einzuhalten, weil bei der Einwirkung eines äußeren Feldes auf einen aus Molekülen bestehenden Stoff im allgemeinen gleichzeitig auch die Moleküle aufeinander wirken. Doch gibt es Grenzfälle, wo diese Einwirkung der Moleküle aufeinander neben der Wirkung des äußeren Feldes auf die einzelnen Moleküle verschwindet.

Jede der beiden Gruppen können wir, wenn es sich um einen einheitlichen Stoff handelt, nach den Fällen: Ion, Dipolmolekül, Quadrupolmolekül unterteilen, wobei allerdings die Unterscheidung zwischen diesen Molekülarten, wie bereits ausgeführt, nicht immer scharf zu sein braucht.

Betrachten wir zunächst die *Ionen*: Eine Einwirkung eines äußeren Feldes auf die Ionen liegt z. B. im Falle der elektrischen Leitfähigkeit ionisierter Gase und von Elektrolytlösungen vor. Daß andererseits die Einwirkung der Ionen in verdünnten Lösungen von Elektrolyten aufeinander wesentlich durch die elektrostatischen, $1/r^2$ proportionalen, Coulombschen Kräfte bestimmt wird, zeigt z. B. das thermodynamische Verhalten der Elektrolytlösungen (Debyesche Elektrolyttheorie). Daß ferner das Verhalten der aus Ionen aufgebauten Kristalle und Moleküle weitgehend auf Grund der Coulombschen Kräfte verstanden werden kann (wenn man Zusatzansätze der obenerwähnten Art macht), zeigen besonders die bekannten Untersuchungen von Born bzw. von Kossel. Weitere Untersuchungen (unter zahlreichen anderen besonders solche von Fajans) zeigen, daß auf diesem Gebiet die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen das Verständnis erweitert.

Nehmen wir weiter die *Dipolmoleküle*. Um eine Einwirkung eines äußeren Feldes handelt es sich z. B. bei der Untersuchung der D.K.

Hat man es mit der D.K. von Gasen zu tun, so spielt dabei die Einwirkung der Moleküle aufeinander keine Rolle, und es sind deshalb dann auch keine Zusatzansätze über die abstoßenden Kräfte erforderlich. Die Bestätigung der von DEBYE herrührenden Theorie der Temperaturabhängigkeit der D.K. von Gasen erweist die Berechtigung der Annahme von der Existenz von Dipolmolekülen. Dasselbe kann von der Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit der D.K. von Lösungen gewisser Substanzen gesagt werden. Auch das bei manchen Flüssigkeiten beobachtete Auftreten anomaler Dispersion im Gebiete langer Wellen (Größenordnung 1 cm) läßt sich auf Grund der Annahme von Dipolmolekülen verstehen (vgl. die Anm. 1 auf S. 107). Damit in engstem Zusammenhang steht der bei diesen Flüssigkeiten beobachtete Rotationseffekt, der darin besteht, daß die Flüssigkeiten im elektrischen Drehfelde genügend hoher Drehzahl ein Drehmoment erfahren[1]).

Um eine Einwirkung von Dipolen aufeinander kann es sich ferner bei Gasen handeln, wo die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen (VAN DER WAALSsche Anziehungskräfte) Abweichungen vom Verhalten idealer Gase bedingen. Hier liegen die Verhältnisse komplizierter als im Falle der Einwirkung eines äußeren Feldes, da auch noch die Polarisierbarkeit und die Größe der Moleküle eine Rolle spielt und eine strenge Durchführung der Rechnungen zur Gewinnung einer Zustandsgleichung auf Grund der Prinzipien der Statistik selbst bei festumrissenen Prämissen auf sehr große mathematische Schwierigkeiten stößt.

Hier, sowie in Lösungen, konnte ein Zusammenhang zwischen der Neigung der Moleküle zur sog. „Assoziation" mit der Existenz von Dipolen nachgewiesen werden. Es ist dieser Zusammenhang von vornherein einleuchtend, da die von Dipolmolekülen aufeinander ausgeübten Kräfte mit der Entfernung schwächer abnehmen als die zwischen Quadrupolen wirkenden Kräfte. (Das Potential eines Dipols nimmt mit der Entfernung ab wie $1/r^2$, die gegenseitigen Kräfte also, wie leicht zu zeigen — abgesehen von dem Einfluß der Polarisierbarkeit —, wie $1/r^4$; das Potential eines Quadrupolmoleküls dagegen nimmt wie $1/r^3$, die gegenseitigen Kräfte also wie $1/r^6$ ab.)

---

[1]) M. BORN, Zs. f. Phys. *1*, 221. 1920; M. BORN und P. LERTES, Zs. f. Phys. *4*, 315. 1921; *6*, 56. 1921.

Die Tatsache, daß bei einem Stoff alle hier als für Dipolmoleküle charakteristisch angesehenen Erscheinungen gleichzeitig auftreten, spricht für die reale Existenz solcher Dipole. Die quantitative Untersuchung dieser Erscheinungen gestattet umgekehrt bei Zugrundelegung der Annahme von der Existenz der Dipole eine — je nach der benutzten Erscheinung mehr oder weniger genaue — Bestimmung der Größe der Dipolmomente. Sie ergeben sich in der Tat von der zu erwartenden Größenordnung: 10^{-18} e. s. e. × cm. Die folgende kleine Übersicht mag einen Anhaltspunkt für eine Reihe wichtiger Substanzen geben, für welche man die Existenz von Dipolen anzunehmen hat, und über die Größe ihrer Dipolmomente. Diese wurden teils aus der Temperaturabhängigkeit der D.K. der reinen Stoffe (als Gas oder Dampf), teils aus der Konzentrationsabhängigkeit der D.K. von Lösungen dieser Stoffe in Lösungsmitteln, deren Moleküle keine Dipole tragen, bestimmt[1]).

Tabelle 4.

Name der Substanz	Chemische Formel	Dipolmoment aus Temp. abh. der D.K. des reinen Stoffes	Dipolmoment aus Konz. abh. der D.K. von Lösungen
Kohlendioxyd	CO_2	$0{,}142 \cdot 10^{-18}$	—
Kohlenmonoxyd	CO	0,118 „	—
Ammoniak	NH_3	1,53 „	—
Schwefeldioxyd	SO_2	1,87 „	—
Wasser	H_2O	1,87 „	—
Methylalkohol	CH_3OH	1,61 „	$1{,}64 \cdot 10^{-18}$
Äthylalkohol	C_2H_5OH	—	1,64 „
Propylalkohol	C_3H_7OH	—	1,66 „
Chlorwasserstoff	HCl	2,15 „	—
Äthyläther	$C_2H_5OC_2H_5$	0,84 „	—
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	—	3,75 „
Azeton	CH_3COCH_3	—	2,61 „

[1]) Die Werte sind auf Grund der „klassischen" Statistik berechnet, welche voraussetzt, daß alle möglichen Orientierungen der Dipole zur Feldstärke vorkommen. Die Quantentheorie läßt demgegenüber nur bestimmte, diskrete Orientierungen der Dipole zu. Im Resultat für die Dipolmomente bedeutet die Zugrundelegung der Quantentheorie nur eine Abänderung aller Werte um einen Zahlenfaktor von der Größenordnung Eins, so daß am Resultat nichts Wesentliches geändert wird. Nach neueren Untersuchungen von W. Pauli jr. liefert die Anwendung der neuen Quantenmechanik übrigens doch wieder denselben Zahlenfaktor wie die klassische Theorie (unter gewissen Voraussetzungen über den Bau des Moleküls).

Das Dipolmoment des Methylalkohols wurde nach beiden Methoden bestimmt; es zeigt sich gute Übereinstimmung.

Die weitere Untersuchung zeigt, daß — wie von vornherein zu erwarten — durchaus nicht alle Moleküle permanente elektrische Dipole tragen. In solchen Fällen wird man zunächst versuchen, die Molekularkräfte durch Annahme von *Quadrupolen* zu deuten. Der für die Prüfung der Existenz von Dipolen am einfachsten liegende Fall: die Einwirkung eines äußeren Feldes auf die Moleküle, d. h. die Untersuchung des gewöhnlichen dielektrischen Verhaltens, kann hier keinen Aufschluß geben. Denn wir sahen ja, daß ein Quadrupol in einem homogenen Felde kein Drehmoment erfährt. Die Anwendung eines genügend inhomogenen Feldes andererseits und der Nachweis von dessen Wirkung auf das Molekül stößt auf große experimentelle Schwierigkeiten. Wir sind also, was die Quadrupolmoleküle anbetrifft, wesentlich auf die Untersuchung der Äußerungen der Kraftwirkungen zwischen den Molekülen angewiesen, wo die Verhältnisse weniger einfach liegen. Solche Kraftwirkungen liegen z. B. vor in den VAN DER WAALSschen Kohäsionskräften. Wie vor allem KEESOM, DEBYE, FALKENHAGEN und ZWICKY gezeigt haben, können diese — je nachdem — auf die elektrische Wirkung von Dipolen, Quadrupolen, oder bei Edelgasen von Oktupolen aufeinander und auf die Polarisation, welche ein Molekül im Felde der anderen Moleküle erfährt, zurückgeführt werden. Wir werden darauf etwas näher eingehen, wenn wir den Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit der Gase diskutieren.

§ 6. Die Energie eines Moleküls in der Nähe der Oberfläche eines festen Körpers. (Beispiel NaCl-Kristall.)

Wir sind nun so weit vorbereitet, daß wir an die Deutung der Adsorptionsenergie auf elektrischer Grundlage herangehen können. Es wird sich hierfür darum handeln, auf Grund der obigen Vorstellungen die Energie eines Moleküls in der Nähe der Oberfläche eines festen Körpers in Abhängigkeit von der Lage und Orientierung des Moleküls zur Oberfläche zu berechnen. Soll diese Berechnung durchführbar sein, so müssen wir etwas wissen über den Aufbau des festen Körpers aus seinen Atomen oder Ionen, und ferner über den Aufbau des Moleküls.

Was zunächst den Aufbau des festen Körpers anbetrifft, so werden wir für spezielle Betrachtungen einen festen Körper voraussetzen, für den wir in der Lage sind, das elektrische Feld in der Nähe der Oberfläche wirklich auszurechnen; wir wählen deshalb einen aus Ionen aufgebauten Kristall, und zwar, um die Rechnungen zu vereinfachen, den einfachsten Typus: einen Kristall vom Typus des NaCl-Kristalls, in welchem die Ionen in einem flächenzentrierten kubischen Raumgitter angeordnet sind. Die Oberfläche sei eine Würfelfläche. Alle numerischen Angaben werden wir auf den Kochsalzkristall beziehen, in welchem der Abstand zweier benachbarter Ionen $2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm, die „Gitterkonstante" a, d. h. der Abstand zweier in Richtung der Würfelkante einander am nächsten liegenden Ionen gleicher Ladung, also

$$a = 2 \cdot 2{,}814 \cdot 10^{-8} = 5{,}628 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

beträgt.

Als Molekül, dessen Energie in der Nähe der Oberfläche berechnet werden soll, werden wir für spezielle Betrachtungen einmal ein Dipolmolekül vom Momente μ und weiter ein Quadrupolmolekül, welches der Einfachheit halber nur einen Quadrupol vom elektrischen Trägheitsmoment Θ trage, annehmen.

Setzen wir zunächst ein *Dipolmolekül* vom Momente μ voraus. Bringen wir dieses in eine bestimmte Lage und Orientierung zur Oberfläche, so wird es dort gegen den Kristall eine gewisse Energie besitzen, die wir als aus drei Teilen bestehend ansehen können. Denn:

Erstens besitzt der Dipol in dem elektrischen Felde, das von den Ionen des Kristalls herrührt, eine Energie, die von der Feldstärke an der Stelle des Moleküls und der Orientierung des Dipols zur Richtung der Feldstärke abhängt. Wir nennen diese Energie $U_{\mu, E}$, da sie durch das Dipolmoment μ und das Feld E des Kristalls bestimmt wird.

Zweitens besitzt das Molekül eine Energie gegen den Kristall, da das Feld der Ionen des Kristalls das Molekül polarisiert. Wir nennen sie $U_{\alpha, E}$, da sie durch die Polarisierbarkeit α und das Feld E des Kristalls bestimmt wird.

Drittens besitzt das Molekül gegen den Kristall eine Energie, da das Feld des Dipols die Ionen des Kristalls polarisiert[1]). Wir nennen

[1]) Schließlich induzieren noch die in den Ionen induzierten Momente wieder das Molekül. Von dieser Rückwirkung sehen wir ab.

diese Energie $U_{\mu, B}$, wobei der Index μ darauf hinweist, daß die Energie durch das Dipolmoment μ bestimmt wird, und der Index B gewählt ist, weil wir nachher diese Energie näherungsweise nach der Methode der „elektrischen Bilder" berechnen werden. Diese Energie wäre auch dann vorhanden, wenn der feste Körper überhaupt kein elektrisches Feld in der Nähe seiner Oberfläche erzeugen würde.

Wir stellen zunächst folgende qualitative Aussage als Behauptung hin: Alle diese Energien müssen — und zwar ohne spezielle Voraussetzungen über den Aufbau des festen Körpers — stets zu einer Anreicherung des Gases in der Nähe der Oberfläche führen, d. h. zu einer positiven Adsorption. Dieselbe Aussage hat zudem nicht

Fig. 18a.

Fig. 18b.

nur für Dipolmoleküle Gültigkeit, sondern ganz allgemein. Nur um die Vorstellung zu fixieren, setzen wir hier zunächst Dipolmoleküle voraus.

Um die Behauptung zu beweisen, betrachten wir die drei Anteile der Energie einzeln; zunächst die Energie $U_{\mu, E}$, welche der Dipol im elektrischen Felde des festen Körpers besitzt. Für die Diskussion dieser Energie sehen wir die Ladungsverteilung des Moleküls als unveränderlich an, da wir der Veränderung, welche sie im elektrischen Felde erfährt, nachher durch Berücksichtigung der Polarisierbarkeit, d. h. durch den Anteil $U_{\alpha, E}$ Rechnung tragen. Die Energie $U_{\mu, E}$ wird, je nach der Lage des Dipols zur Oberfläche und je nach der Orientierung, verschiedene Werte annehmen, und zwar sowohl positive wie negative. Betrachten wir einen speziellen Fall: Legen wir z. B. den Dipol an eine Stelle P senkrecht über ein in der Oberfläche befindliches positives Na-Ion, wie das die Lage I in der Fig. 18a andeutet; in dieser ist ein senkrecht zur Oberfläche stehender, in einer Würfelfläche gelegener Schnitt durch den Kristall

gezeichnet. Der Dipol ist mit seinem positiven Ende dem positiven Ion zugekehrt, und das Dipolmoment steht senkrecht auf der Oberfläche. Dann ist ohne weiteres ersichtlich, daß in dieser Lage der Dipol von der Oberfläche abgestoßen wird und eine positive Energie gegen den Kristall besitzt. Wir können diese Energie auch angeben, wenn wir die Größe und Richtung der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ am Orte P des Dipols kennen. Aus Symmetriegründen ist klar, daß die Feldstärke an der gewählten Stelle P senkrecht zur Oberfläche gerichtet sein muß, und zwar von der Oberfläche weggerichtet. Ist E der Absolutwert der Feldstärke im Punkte P (wir werden ihn später berechnen), dann ist also nach (93) die Energie $U^{\mathrm{I}}_{\mu, E}$ des Dipols in der Lage I:

$$U^{\mathrm{I}}_{\mu, E} = \mu E.$$

Drehen wir nun den Dipol um, in die Lage II der Fig. 18b, so daß sein negatives Ende dem positiven Ion zugekehrt ist, so wird er jetzt angezogen und besitzt eine negative Energie, die dem Absolutwerte nach ebenso groß ist wie die Energie in der Lage I, und die nach (93) beträgt:

$$U^{\mathrm{II}}_{\mu, E} = -\mu E.$$

Je nach der Orientierung des Dipols wird dieser also an der Stelle P entweder abgestoßen oder angezogen und besitzt eine positive bzw. negative Energie. Analoges gilt, wenn an der Stelle P der Dipol einen Winkel ϑ mit der Feldstärke bildet, d. h. nicht senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Da nun zu jeder Orientierung immer die entgegengesetzte Orientierung mit der entgegengesetzten Energie möglich ist, so könnte man zunächst meinen, daß der Dipol ebensooft die Orientierungen annimmt, in denen er angezogen, wie die entgegengesetzten Orientierungen, in denen er abgestoßen wird, so daß im Mittel über alle Orientierungen überhaupt keine Wirkung übrig bliebe. Dies ist aber nicht richtig, denn es sind nicht alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Es werden vielmehr diejenigen Orientierungen, in denen die Energie kleiner ist, öfter vorkommen als die Orientierungen größerer Energie. Die relative Häufigkeit, mit der die verschiedenen Orientierungen vorkommen, hängt nach dem Maxwell-Boltzmannschen Satz vom Verhältnis ihrer Energiedifferenzen zur mittleren Energie der Temperaturbewegung ab. Be-

trachten wir z. B. die beiden Lagen I und II, so gilt für die Häufigkeiten w_I bzw. w_{II}, mit denen sie vorkommen, nach jenem Satze:

$$\frac{w_{II}}{w_I} = \frac{e^{-\frac{U^{II}_{\mu,E}}{kT}}}{e^{-\frac{U^{I}_{\mu,E}}{kT}}} = e^{-\frac{U^{II}_{\mu,E} - U^{I}_{\mu,E}}{kT}},$$

oder indem wir die obigen Werte für die Energien $U^{II}_{\mu,E}$, $U^{I}_{\mu,E}$ einsetzen:

$$\frac{w_{II}}{w_I} = e^{\frac{2\mu E}{kT}}.$$

Da die rechte Seite stets größer als 1 ist, wenigstens solange überhaupt eine Feldstärke vorhanden und die Temperatur endlich ist, so kommt also in der Tat die Lage II mit der kleineren Energie häufiger vor als die Lage I mit der größeren Energie. Das Verhältnis der Häufigkeiten beider Orientierungen wird bestimmt durch das Verhältnis der Energiedifferenz $2\mu E$ beider Orientierungen zur mittleren Energie kT der Temperaturbewegung. Nur in der Grenze für sehr hohe Temperaturen werden beide Lagen gleich wahrscheinlich.

Berücksichtigt man, daß nicht nur die beiden Orientierungen I und II vorkommen werden, sondern alle möglichen[1]), so erhält man für die über alle Orientierungen gemittelte Energie (jede Orientierung mit der ihr nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip zukommenden Häufigkeit genommen) den Ausdruck:

$$\overline{U}_{\mu,E} = -\mu E \left\{ \mathfrak{Cotg}\frac{\mu E}{kT} - \frac{kT}{\mu E} \right\}, \tag{110}$$

wo $\mathfrak{Cotg}\, x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ den hyperbolischen Cotangens bedeutet[2]).

Der Klammerausdruck ist stets positiv, die mittlere Energie also stets negativ. Der Klammerausdruck nimmt ferner mit wachsendem T monoton ab, d. h. die Energie $\overline{U}_{\mu,E}$ zu (wegen des negativen Vorzeichens).

Wir betrachten speziell *zwei Grenzfälle*. Für kleine Werte von $\mu E/kT$, d. h. wenn die *Energie der Temperaturbewegung groß gegenüber der Orientierungsenergie* ist, läßt sich der Ausdruck (110) entwickeln zu:

$$\overline{U}_{\mu,E} = -\mu E \frac{1}{3}\frac{\mu E}{kT} = -\frac{1}{3}\frac{(\mu E)^2}{kT}. \tag{110a}$$

---

1) Es wird hier die klassische Statistik als gültig angenommen, nach der alle Orientierungen möglich sind. Demgegenüber würde die Quantenstatistik nur gewisse diskrete Werte von ϑ zulassen. Das würde an den Folgerungen, auf die es uns hier ankommt, nichts ändern.

2) Die in der Klammer stehende Funktion ist dieselbe Funktion, welche in der bekannten LANGEVINschen Theorie des Paramagnetismus auftritt. — Die Ausrechnung des angegebenen Ausdruckes sei hier übergangen.

In der Grenze für sehr hohe Temperaturen verschwindet die mittlere Energie. Für große Werte von $\mu E/kT$ hingegen, d. h. wenn die *Orientierungsenergie groß gegenüber der Energie der Temperaturbewegung* ist, wird näherungsweise:

$$U_{\mu, E} = -\mu E\left[1 - \frac{kT}{\mu E}\right] = -\mu E + kT. \qquad (110\,b)$$

In der Grenze für $T = 0$ wird also die mittlere Energie gleich der Energie $-\mu E$ in der Lage kleinster Energie, es sind dann alle Dipole in dieser Richtung orientiert. Mit wachsender Temperatur nimmt die mittlere Energie zu, und zwar ist in erster Näherung die mittlere Energie um kT größer als ihr kleinster Wert $-\mu E$.

Wir haben hier nur der Anschaulichkeit der Überlegungen wegen einen Dipol vorausgesetzt, und den Dipol gerade in einen Punkt P senkrecht über ein positives Ion gelegt. Ganz analoge Folgerungen gelten aber in jedem Falle: Gleichgültig, wie der ein elektrisches Feld erzeugende feste Körper, gleichgültig, wie das Molekül beschaffen (ob es ein Dipol, Quadrupol oder sonst etwas sei), und gleichgültig, an welcher Stelle sich das Molekül befindet: stets werden die Lagen und Orientierungen kleinerer Energie häufiger vorkommen als die größerer Energie. Und stets wird die über alle Lagen und Orientierungen (jede mit der ihr zukommenden Häufigkeit gerechnet) gemittelte Energie negativ ausfallen.

Letzteres sieht man leicht in folgender Weise ein: Bringe ich irgendein Molekül, das wir hier als eine starre Anordnung elektrischer Ladungen, deren Summe gleich Null ist, ansehen, an eine bestimmte Stelle P eines beliebigen elektrischen Feldes, dann wird es darin eine Energie besitzen, deren Wert von der Orientierung des Moleküls abhängt. Wir behaupten nun zunächst: Kämen alle Orientierungen des Moleküls gleich oft vor, dann wäre, ganz unabhängig von dem Aufbau des (neutralen) Moleküls, die Energie des Moleküls, gemittelt über alle Orientierungen, stets Null. Es könnte dann nämlich die mittlere Energie des Moleküls so berechnet werden, als ob jede der darin vorhandenen elektrischen Ladungen gleichmäßig auf der Fläche einer Kugel verteilt wäre, deren Radius durch den Abstand dieser Ladung vom Punkte P gegeben ist. Denn es kommt ja die Ladung wegen der gleichen Häufigkeit aller Orientierungen an jeden Punkt dieser Kugel gleich oft zu liegen. Nach den Grundgesetzen der Elektrostatik kann aber eine solche geladene Kugel durch eine Punktladung im Mittelpunkt P der Kugel ersetzt werden, deren Ladung gleich der auf der Kugel verteilten Ladung, d. h. aber gleich der betreffenden Ladung ist[1]). Dieses gilt für jede der Ladungen des

[1]) Dieser Satz wird gewöhnlich so ausgesprochen: Die elektrische Wirkung einer Kugel mit gleichmäßig verteilter Oberflächenladung ist dieselbe, als ob die gesamte Ladung im Mittelpunkt der Kugel vereinigt wäre. D. h. die geladene Kugel übt auf außerhalb der Kugel befindliche Ladungen dieselben Kräfte aus wie jene Punktladung. Da aber die außerhalb der Kugel befind-

Moleküls, und also könnte insgesamt das Molekül im Mittel für alle Orientierungen durch eine Vereinigung aller seiner Ladungen im Punkte P ersetzt werden. Die Gesamtladung des Moleküls ist aber Null, und also ist auch die mittlere Energie eines Moleküls, wenn alle Orientierungen gleich oft vorkommen, stets Null. In Wirklichkeit kommen nun nicht alle Orientierungen gleich oft vor, sondern die Orientierungen kleinerer Energie häufiger als die größerer. In Wirklichkeit wird also die Energie gemittelt über alle Orientierungen, jede so oft genommen, wie sie wirklich vorkommt, stets negativ sein, wie wir oben behaupteten.

Wir sehen also, daß der Anteil $U_{\mu, E}$ (oder der ihm bei anderen als Dipolmolekülen entsprechende Anteil) stets eine Anreicherung der Moleküle in der Nähe der Oberfläche, eine „*positive Adsorption*", bedingen wird.

Betrachten wir *zweitens* den Anteil $U_{\alpha, E}$ der Energie, welcher davon herrührt, daß das Molekül im Felde des festen Körpers polarisiert wird. Nach (109) ist diese Energie an einer Stelle, wo die Feldstärke den Absolutwert E hat, gegeben durch:

$$U_{\alpha, E} = -\frac{\alpha}{2} E^2, \tag{111}$$

also unabhängig von der Richtung des Feldes und der Orientierung des Dipols stets negativ gegenüber den Stellen, wo E den Wert 0 hat. Da E in großer Entfernung von der Oberfläche sicher Null ist, so wird das Molekül infolge dieser Energie also stets angezogen. Auch dieser Anteil $U_{\alpha, E}$ wird mithin stets positive Adsorption bedingen. Er ist wesentlich temperaturunabhängig[1]), soweit das Feld E als temperaturunabhängig angesehen werden kann.

Es bleibt nun noch der *dritte Anteil* $U_{\mu, B}$ der Energie zu diskutieren, der davon herrührt, daß der Dipol die Ionen des Kristalls polarisiert. Ist E_D die Feldstärke, welche der Dipol an der Stelle eines Ions der Polarisierbarkeit α_J erzeugt, dann ist die infolge dieser Polarisation auftretende Energie des Dipols gegen dieses Ion:

$$-\frac{\alpha_J}{2} E_D^2 :$$

lichen Ladungen (d. h. das von ihnen erzeugte elektrische Feld) auf die Kugel die entgegengesetzten Kräfte ausüben wie die Kugel auf die Ladungen, so ist auch die Wirkung des Feldes auf die Kugel dieselbe wie auf die Punktladung.

[1]) Ist die Polarisierbarkeit des Moleküls in verschiedenen Richtungen verschieden, d. h. das Molekül in bezug auf seine Polarisierbarkeit nicht als isotrop anzusehen, so ist das nur mit Annäherung richtig.

Sie ist also für jedes Ion negativ; sie hängt bei gegebener Lage des Dipols noch von seiner Orientierung ab, da das Feld E_D an der Stelle des Ions davon abhängig ist. Die gesamte Energie $U_{\mu, B}$ ergibt sich für eine bestimmte Lage und Orientierung des Dipols durch Summation über alle Ionen. Außerdem wirken noch die in den Ionen induzierten Momente induzierend auf das Molekül zurück, und zwar, wie leicht zu sehen, immer in dem Sinne, daß die Energie weiter verkleinert wird. Indessen wollen wir von dieser Rückwirkung hier absehen. Auch diese Energie ist also stets negativ und führt daher zu einer positiven Adsorption. Das gilt wieder unabhängig von der Voraussetzung, daß wir es mit Dipolmolekülen zu tun haben, und unabhängig von der Natur des festen Körpers. Die mittlere Energie für eine bestimmte Lage des Moleküls (gemittelt über alle Orientierungen, jede mit der ihr zukommenden Häufigkeit gerechnet) wird *temperaturabhängig*, da die relativen Häufigkeiten von der Temperatur abhängen.

Diese mehr qualitativen Überlegungen zeigen schon, daß die Deutung der „Adsorptionsenergie" keineswegs einfach ist, indem man eine Reihe von Wirkungen zu erwarten hat, die man zwar letzten Endes elektrostatisch deutet, die aber dennoch durch ganz verschiedene Größen bestimmt werden. Bei dieser Kompliziertheit der Verhältnisse erscheint es ziemlich zwecklos, die Berechnungen der elektrischen Wirkungen in Einzelheiten wirklich durchzuführen, insbesondere da, wie wir sahen, die Diskussion der experimentellen Daten keine sehr charakteristischen Schlüsse auf die Adsorptionskräfte zuläßt. Was wir aber verlangen müssen und worauf es uns wesentlich ankommt, ist es, zu zeigen: einmal, daß die Zugrundelegung elektrischer Kräfte stets zu positiver Adsorption führen muß — was wir eben getan haben —; und weiter, daß sie für die Adsorptionsenergie die richtige Größenordnung liefert; und schließlich, daß sie einen Zusammenhang herstellt zwischen den Adsorptionskräften und den übrigen Äußerungen der Molekularkräfte.

Zur Berechnung der *Größenordnung der Adsorptionsenergie* gehen wir von dem im Anfang dieses Paragraphen erwähnten Beispiel aus, daß die adsorbierende Oberfläche des festen Körpers eine Würfelfläche eines NaCl-Kristalls sei. In die Nähe dieser Oberfläche bringen

wir einmal ein Dipolmolekül vom Momente μ (Größenordnung 10^{-18} e.s.e. × cm) und das andere Mal ein Quadrupolmolekül mit *einem* von Null verschiedenen elektrischen Trägheitsmoment Θ (Größenordnung 10^{-26} e.s.e. × cm^2). Wir fragen nach der Energie, welche diese Moleküle in einer bestimmten Lage und Orientierung zur Oberfläche des Kristalls besitzen. Dabei verzichten wir auf die vollständige Durchrechnung für alle möglichen Lagen und Orientierungen, welche einigermaßen umständlich würde. Es soll uns ja auch nur auf die Größenordnung der Adsorptionsenergie ankommen. Wir werden deshalb einfach so verfahren, daß wir das Dipol- (bzw. Quadrupol-) Molekül in verschiedenen Abständen gerade senkrecht über ein Ion in der Kristalloberfläche legen und für die Orientierung kleinster Energie die Energie als Funktion des Abstandes von diesem Ion berechnen. Wir betrachten z. B. die Lagen senkrecht über einem positiven Ion. Aus Symmetriegründen ist klar, daß dort die Feldstärke senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist, und zwar von der Oberfläche weggerichtet; und weiter, daß dort in einem bestimmten Abstand die minimale Energie für den Dipol der in Fig. 18b gezeichneten Orientierung entspricht.

Wir betrachten nun zunächst für ein *Dipolmolekül* die Anteile $U_{\mu, E}$, $U_{\alpha, E}$, $U_{\mu, B}$ einzeln. Wollen wir diese Energien für diese Orientierungen und Lagen des Dipols als Funktion des Abstandes berechnen, so ist es zunächst notwendig, die Größe der elektrischen Feldstärke in Abhängigkeit vom Abstande z über dem Na-Ion zu kennen. Dabei rechnen wir den Abstand z vom Mittelpunkt des in der Oberfläche gelegenen Na-Ions aus. Diese Feldstärke setzt sich an jeder Stelle aus den Feldstärken zusammen, welche die einzelnen Ionen dort erzeugen, und die für jedes Ion nach dem COULOMBschen Gesetz berechnet werden können. Die Ausrechnung des Feldes ist also lediglich eine mathematische Aufgabe: ein zweckmäßiges Verfahren für die Summation der von den einzelnen Ionen herrührenden Anteile der Feldstärke zu finden. MADELUNG[1]) hat diese Aufgabe gelöst und ein Verfahren angegeben, welches allgemein die elektrischen Felder von Ionengittern zu berechnen gestattet.

Die MADELUNGsche Methode ergibt für die Feldstärke E_I in einem Punkte P im Abstande z senkrecht über einer positiven Ladung eines *ebenen*, quadra-

[1]) E. MADELUNG, Phys. Zs. *19*, 524. 1918.

›n, flächenzentrierten Ionengitters der Gitterkonstante a den Summen-
ruck[1]):

$$E_1 = \frac{\varepsilon}{a^2} 2\pi \cdot 16 \sum_{l=1}^{\infty} \text{ungerade} \sum_{m=1}^{\infty} \text{ungerade } e^{-2\pi\sqrt{l^2+m^2}\,\frac{z}{a}},$$

die Ladung des positiven Ions ist. Die gesamte Wirkung des Kristalls t man, indem man über alle ebenen Gitter des Raumgitters summiert. ird der Beitrag E_2 der zweiten Ebene zur Feldstärke E, da die Ladung enkrecht unter dem Punkte P liegenden Ions $-\varepsilon$ und der Abstand des :tes P von dieser Ebene $z + a/2$ ist[2]):

$$E_2 = -\frac{\varepsilon}{a^2} 2\pi \cdot 16 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \text{ungerade} \sum_{m=1}^{\infty} \text{ungerade } e^{-2\pi\sqrt{l^2+m^2}\left(\frac{z}{a}+\frac{1}{2}\right)}.$$

prechende Ausdrücke gelten für die Beiträge E_i der weiteren Ebenen. Die nte Feldstärke E wird dann $E = \sum_{i=1}^{\infty} E_i$. Da die Reihen schnell konver- n, so ist die Berechnung von E relativ schnell auszuführen.

ach der MADELUNGschen Methode haben wir den Verlauf der stärke senkrecht über einem Ion in Abhängigkeit vom Ab- de z berechnet. Die für einige Abstände erhaltenen Werte in der folgenden Tabelle 5 angegeben. Dort steht in der ersten ite das Verhältnis z/a des Abstandes z zur Gitterkonstanten a $= 5{,}628 \cdot 10^{-8}$ für NaCl), in der zweiten Spalte der Abstand z m und in der dritten Spalte der für die Feldstärke E berechnete t. Für sehr kleine Abstände ($z/a \ll 1$) nimmt die Feldstärke e wie $1/z^2$ ab, sie konvergiert gegen den Ausdruck ε/z^2. Man ist n so nahe dem Ion, daß die Wirkung der übrigen, weiter entfernt enden Ionen gegen die Wirkung dieses Ions verschwindet. Die tände, wo dieses genügend gut gilt, kann man aber wegen der lichen Größe der Ionen bzw. der Moleküle nicht erreichen. Für ßere Abstände (praktisch etwa von $z/a = {}^1/_2$ ab) kann der Ver- der Feldstärke mit genügender Näherung durch den Ausdruck

$$E \cong \frac{\varepsilon}{a^2} 2\pi \cdot 16 \cdot e^{-2\pi\sqrt{2}\,\frac{z}{a}} \tag{112}$$

gestellt werden. Die Feldstärke nimmt dort *exponentiell* mit dem tande ab[3]). Um zu verdeutlichen, wie der Verlauf der Feld-

[1] Siehe die Formel (15) in der MADELUNGschen Arbeit.

[2] Dabei ist also der Abstand der zweiten Gitterebene von der obersten gleich halben normalen Gitterkonstanten gesetzt; auf die minimale Abweichung, he davon vorhanden sein wird, brauchen wir keine Rücksicht zu nehmen.

[3] Man verifiziert dies leicht aus den oben angegebenen Formeln, kann aber Auftreten der exponentiellen Abnahme in größerer Entfernung auch so

stärke für kleinere und größere Abstände sich den angegebenen Grenzausdrücken annähert, sind in der vierten bzw. fünften Spalte der Tabelle noch die Werte für ε/z^2 bzw. für den Ausdruck (112) angegeben.

Tabelle 5.

1 z/a	2 z (cm)	3 E (e. s. e.)[1]	4 ε/z^2 (e. s. e.)[1]	5 $\frac{\varepsilon}{a^2} \cdot 2\pi \cdot 16 \cdot e^{-2\pi\sqrt{2}\,\frac{z}{a}}$ (e. s. e.)[1]
$^1/_8$	$0{,}7035 \cdot 10^{-8}$	$9{,}24 \cdot 10^6$	$9{,}66 \cdot 10^6$	$5{,}31 \cdot 10^6$
$^1/_4$	1,407 „	1,74 „	2,42 „	1,55 „
$^1/_2$	2,814 „	0,175 „	0,604 „	0,175 „
$^3/_4$	4,221 „	0,021 „	0,268 „	0,021 „
1	5,628 „	0,002 „	0,151 „	0,002 „

Tabelle 6.

1 z/a	2 z (cm)	3a $U_{\mu,E}$ (erg/Molekül	3b $U_{\mu,E}$ (cal/Mol)	4a $U_{\alpha,E}$ (erg/Molekül)	4b $U_{\alpha,E}$ (cal/Mol)
$^1/_8$	$0{,}7053 \cdot 10^{-8}$	$-9{,}2 \cdot 10^{-12}$	−133000	$-85{,}2 \cdot 10^{-12}$	−1230000
$^1/_4$	1,407 „	−1,74 „	− 25400	− 3,01 „	− 43550
$^1/_2$	2,814 „	−0,175 „	− 2530	− 0,031 „	− 448
$^3/_4$	4,221 „	−0,021 „	− 304	− 0,00043 „	− 6
1	5,628 „	−0,002 „	− 30	− 0,0000045 „	− 0,065

z/a	5a $U_{\mu,B}$ (erg/Molekül)	5b $U_{\mu,B}$ (cal/Mol)	6a $U_{\Theta,E}$ (erg/Molekül)	6b $U_{\Theta,E}$ (cal/Mol)	7a $U_{\Theta,B}$ (erg/Molekül)	7b $U_{\Theta,B}$ (cal/Mol)
$^1/_8$	$-0{,}624 \cdot 10^{-12}$	−9030	$-28 \cdot 10^{-12}$	−405000	$-4{,}2 \cdot 10^{-12}$	−60750
$^1/_4$	−0,09 „	−1300	− 3,35 „	− 48500	−0,13 „	− 1880
$^1/_2$	−0,011 „	− 159	− 0,276 „	− 3990	−0,004 „	− 58
$^3/_4$	−0,0032 „	− 46	− 0,033 „	− 481	−0,0005 „	− 7
1	−0,00141 „	− 20	− 0,0033 „	− 48	−0,00012 „	− 2

Mit dem Absolutwert der Feldstärke haben wir auch die Energie $U_{\mu,E}$ eines Dipols vom Momente μ in seiner Lage II (s. Fig. 18b)

verstehen: Man kann das Gitter als einen Pol unendlich hoher Ordnung auffassen. Das Potential eines Pols erster Ordnung (eines Ions) nimmt ab wie $1/r$, das eines Pols zweiter Ordnung (eines Dipols) wie $1/r^2$, eines Pols dritter Ordnung (eines Quadrupols) wie $1/r^3$ usw. Für das Potential eines Pols unendlich hoher Ordnung wird also eine Exponentialfunktion die Abnahme des Potentials und damit auch der Feldstärke mit dem Abstande darstellen.

[1]) 1 e.s.e. der Feldstärke = 300 Volt/cm.

leinster Energie; sie beträgt $U_{\mu,E} = -\mu E$. Um ihre Größenord-
ung zu bekommen, nehmen wir $\mu = 10^{-18}$ e.s.e.×cm an. Dann
:geben sich die in Tabelle 6 in der dritten Spalte angegebenen
/erte für $U_{\mu,E}$, gemessen in erg/Molekül. Spalte 3b enthält diese
/erte ausgedrückt in cal/Mol (1 erg/Molekül $= 1{,}446 \cdot 10^{16}$ cal/Mol).
palte 1 und 2 enthalten wieder das Verhältnis z/a des Abstandes
ır Gitterkonstanten bzw. den Abstand z in cm. Die Energie $U_{\mu,E}$
immt natürlich ebenso wie die Feldstärke für größere Abstände
xponentiell mit dem Abstande ab.

Der zweite Anteil der Energie $U_{\alpha,E}$, welcher von der Polarisier-
arkeit des Moleküls herrührt, kann nun ebenfalls leicht berechnet
'erden, denn er ist gegeben durch:

$$U_{\alpha,E} = -\frac{\alpha}{2} E^2 .$$

ɪr nimmt für größere Abstände exponentiell ab, und zwar doppelt
ɔ stark wie die Feldstärke. Wir setzen für die Polarisierbarkeit die
ɪrößenordnung $\frac{\alpha}{2} = 10^{-24}$ cm³ ein und bekommen so die in Spalte 4a
ngegebenen Werte für $U_{\alpha,E}$ als Funktion des Abstandes in erg/Mo-
ɔkül. Spalte 4b gibt die entsprechenden Werte in cal/Mol. $\frac{\alpha}{2}$ wird
n allgemeinen ein Mehrfaches von 10^{-24} sein, und so wird Ent-
prechendes auch für die Werte von $U_{\alpha,E}$ gelten.

Es bleibt noch der dritte Anteil $U_{\mu,B}$ der Energie zu betrachten,
relcher davon herrührt, daß der Dipol die Ionen des Kristalls
ıolarisiert. Es würde keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten,
iesen Anteil durch Summation über die einzelnen Ionen zu be-
echnen. Indessen würde die Ausrechnung einigermaßen umständlich
rerden. Da es uns hier nur auf die Größenordnung dieser Energie
ınkommt, wollen wir sie auf Grund eines einfachen Bildes ab-
chätzen: Wir sehen von der molekularen Struktur des Kristalls ab
ınd nehmen an, daß die Ladungen im Kristall vollkommen frei
'erschieblich seien, d. h. daß der Kristall als Leiter angesehen
verden könne. Die Werte, welche wir dann für die Energie er-
ıalten, werden zwar keine große Genauigkeit beanspruchen können
ihr Absolutwert wird zu groß ausfallen), aber doch die Größen-
ɪrdnung und die Abhängigkeit vom Abstande einigermaßen richtig

wiedergeben. Auf Grund dieses, zuerst von DEBYE[1]) zugrunde gelegten, auch von LORENZ und LANDÉ[2]) sowie von JAQUET[3]) benutzten Bildes ist es einfach, diese Energie abzuschätzen.

Nach W. THOMSON kann nämlich die Potential- und Feldverteilung und damit die Energie einer Ladung e, die sich im Abstande z senkrecht über einem Punkte P einer ebenen Leiteroberfläche befindet, so berechnet werden, als ob der Leiter nicht vorhanden wäre und dafür im Abstande z senkrecht unter dem Punkte P der Oberfläche sich eine gleich große Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen befände. Da diese Ladung gewissermaßen das an der Oberfläche des Leiters gespiegelte Bild der wirklichen Ladung ist, so nennt man die THOMSONsche Methode zur Berechnung der Feldverteilung (und damit der Energie) die Methode der „elektrischen Bilder". Da ein Dipol aus zwei Ladungen aufgebaut ist, so gilt für die Berechnung der Energie des Dipols der THOMSONsche Satz für jede Ladung des Dipols einzeln, und es kann also die Energie des Dipols gegenüber dem Leiter einfach als die Energie zweier Dipole aufeinander berechnet werden. Für eine beliebige Lage und Orientierung hat man einfach den Dipol an der Leiteroberfläche zu „spiegeln", beim Spiegelbild das Vorzeichen der Ladungen zu vertauschen und nun die Energie der beiden Dipole aufeinander zu berechnen. Wir geben die so zu berechnenden Werte wieder nur für die Orientierung kleinster Energie als Funktion des Abstandes z von der Oberfläche an. Die Energie hat, wie leicht zu sehen (bei bestimmtem Abstand), ihren kleinsten Wert, wenn der Dipol senkrecht zur Oberfläche steht.

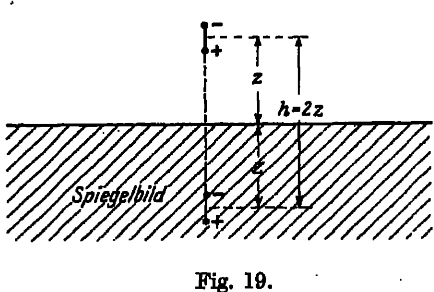


Fig. 19.

Ist z der Abstand eines senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipols von der Oberfläche, so ist $h = 2z$ der Abstand des Dipols von

[1]) P. DEBYE, Physica *1*, 362. 1921.
[2]) R. LORENZ und A. LANDÉ, l. c. S. 66 unter [1]).
[3]) E. JAQUET, l. c. S. 55 unter [2]).

seinem Bilde (s. Fig. 19). Das Bild erzeugt an der Stelle des Dipols also nach (91) das Potential

$$\Phi_B = -\frac{\mu}{h^2}$$

und die Feldstärke

$$\mathfrak{E}_h = -\frac{\partial \Phi_B}{\partial h} = -\frac{2\mu}{h^3}.$$

Die Energie des Dipols in diesem Falle ist nach (93):

$$U_{\mu,B} = \mu \cdot \mathfrak{E}_h = -\frac{2\mu^2}{h^3} = -\frac{\mu^2}{4z^3}.$$

Diese Energie $U_{\mu,B}$ nimmt also mit der dritten Potenz des Abstandes ab.

Setzen wir hierin für μ die Größenordnung 10^{-18} ein, so bekommen wir für die verschiedenen Abstände die in Spalte 5a der Tabelle 6 angegebenen Werte für diese Energie $U_{\mu,B}$ in erg/Molekül. Spalte 5b gibt dieselben Werte in cal/Mol.

Ehe wir diese Ergebnisse diskutieren, führen wir noch die Ergebnisse für den Fall an, daß wir nicht ein Dipolmolekül, sondern ein *Quadrupolmolekül* haben (mit *einem* elektrischen Trägheitsmoment Θ). Analog wie beim Dipolmolekül haben wir drei Anteile für die Adsorptionsenergie: die Energie $U_{\Theta,E}$, welche der starre Quadrupol im Felde des Kristalls besitzt; die Energie $U_{\alpha,E}$, welche das Molekül infolge seiner Polarisierbarkeit im Felde des Kristalls besitzt; und die Energie $U_{\Theta,B}$, welche davon herrührt, daß das Feld des Quadrupols die Ionen des Kristalls polarisiert. Die Energie des Quadrupols im inhomogenen Felde des Kristalls ist von der Orientierung des Quadrupols abhängig. Sie ergab sich nach (96) zu:

$$U = -\frac{\Theta}{2}\frac{\partial \mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}}{\partial \mathfrak{l}},$$

wo $\mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}$ die Komponente der Feldstärke in der Richtung $\mathfrak{l}$ des Trägheitsmomentes und $\partial \mathfrak{E}_{\mathfrak{l}}/\partial \mathfrak{l}$ der pro Längeneinheit gerechnete Zuwachs dieser Komponente in Richtung von $\mathfrak{l}$ ist. Wollten wir also die Abhängigkeit der Energie eines senkrecht über einem Ion gelegenen Quadrupols von der Orientierung kennen, so brauchten wir nicht nur die Komponenten von $\mathfrak{E}$ (d. h. hier E), sondern auch noch die Ableitungen der Komponenten der Feldstärke in den verschie-

denen Richtungen. Ohne diese näher zu untersuchen, können wir aber jedenfalls sagen, daß die Größenordnung der Energie $U_{\Theta,E}$ eines Quadrupols im Felde des Kristalls diejenige des Ausdrucks

$$U_{\Theta,E} = \frac{\Theta}{2}\,\frac{\partial E}{\partial z}$$

sein wird. Es genügt für uns also, wenn wir die Größenordnung dieses Ausdrucks betrachten. Dieser nimmt für größere Abstände ebenso wie die Energie $U_{\mu,E}$ für den Dipol exponentiell mit dem Abstande ab, denn für $\frac{\partial E}{\partial z}$ ergibt sich aus (112):

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\varepsilon^2}{a^3}(2\pi)^2\sqrt{2}\cdot 16\cdot e^{-2\pi\sqrt{2}\frac{z}{a}}.$$

Setzen wir für Θ seine Größenordnung ein, indem wir etwa annehmen:

$$\frac{\Theta}{2} = 10^{-26},$$

so erhalten wir die in der Tabelle in Spalte 6a angegebenen Werte für $U_{\Theta,E}$ in erg/Molekül. Spalte 6b gibt die entsprechenden Werte in cal/Mol. Wie man sieht, ergibt sich für $U_{\Theta,E}$ dieselbe Größenordnung wie für die Energie $U_{\mu,E}$ beim Dipol.

Der Anteil $U_{\alpha,E}$ der Energie, welchen das Molekül infolge seiner Polarisierbarkeit besitzt, ist für Dipol- und Quadrupolmoleküle von derselben Größenordnung, da als das Molekül charakterisierende Konstante hier nur die Polarisierbarkeit α maßgebend ist.

Es bleibt noch der Anteil $U_{\Theta,B}$, welcher davon herrührt, daß der Quadrupol die Ionen des Kristalls polarisiert. Er kann wieder nach der Methode der elektrischen Bilder abgeschätzt werden. Man erhält dann für diese Energie den kleinsten Wert, wenn der Quadrupol senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist; die Abhängigkeit dieses Wertes vom Abstande z ist gegeben durch[1]):

$$U_{\Theta,B} = -\frac{3}{16}\,\frac{\Theta^2}{z^5};$$

sein Absolutwert nimmt mit der fünften Potenz des Abstandes ab, also stärker als die entsprechende Energie beim Dipol. Setzt man

[1]) In analoger Weise wie für den Dipol zu berechnen.

wieder $\frac{\Theta}{2} = 10^{-26}$, so bekommt man die in Spalte 7a der Tabelle 6 eingetragenen Werte für $U_{\Theta,B}$ in erg/Molekül. Spalte 7b gibt dieselben Werte in cal/Mol.

§ 7. Allgemeine Bemerkungen über die elektrische Deutung der Adsorptionskräfte.

Betrachtet man die in der Tabelle 6 dargestellten Ergebnisse im Zusammenhang, so fällt vor allem eines auf: Allen Anteilen der Energie ist eine sehr starke Abnahme mit der Entfernung gemeinsam. Das steht in Einklang mit unseren bisher benutzten Vorstellungen. Für die Adsorbierbarkeit eines Gases wird es u. a. also wesentlich darauf ankommen, wie nahe seine Moleküle an die Oberfläche herankommen können; wenn man an dem Bilde festhält, das die Moleküle als harte Gebilde betrachtet, so hat man also die Größe und Form der Moleküle als für die Adsorbierbarkeit wesentlich in Betracht kommende Größen anzusehen. Nehmen doch z. B. zwischen der Entfernung $z = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ und $z = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm die Energien um das 10fache und mehr ab.

Wir stellen nun zunächst fest: Die Größenordnung der hier berechneten Energien stimmt für Abstände von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers[1]) mit der Größenordnung der Adsorptionsenergien, wie sie aus den gemessenen Adsorptionswärmen und der Temperaturabhängigkeit der Adsorption für kleine adsorbierte Mengen erschlossen wurde, überein. Nehmen wir etwa einen Abstand von $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm als Moleküldurchmesser an, so ist für diesen z. B. die Größenordnung der Gesamtenergie für einen Dipol:

$$(U_{\mu,E} + U_{\alpha,E} + U_{\mu,B}) \cong 2 \cdot 10^{-13} \text{ erg/Molekül} \cong 3000 \text{ cal/Mol}.$$

Dies stimmt mit der früher angegebenen Größenordnung der Adsorptionsenergien überein.

Die hier berechneten Energien beziehen sich auf den Fall des Kochsalzkristalls, den wir deshalb gewählt haben, weil wir hier das elektrische Feld in der Nähe der Oberfläche einfach berechnen

[1]) Wir müssen hier den Molekül*durchmesser* nehmen, da der Abstand vom Mittelpunkt der in der Oberfläche des Kristalls gelegenen Ionen aus gerechnet ist.

konnten. Hier treten, wie die Tabelle 6 zeigt, die Polarisierungs- und Bildenergie für in Betracht kommende Abstände gegen die Orientierungsenergie zurück. Es ist von vornherein nicht gesagt, daß dies in allen Fällen so sein wird. Der NaCl-Kristall ist aus Ionen aufgebaut, und es ist deshalb zu erwarten, daß die elektrischen Felder in der Nähe der Oberfläche bei ihm besonders groß sind. Für andere Adsorbentien könnte der Fall anders liegen. Alles in allem aber zeigt das Resultat, daß man von vornherein keine einfache Deutung der Adsorptionsenergie wird erwarten können, sondern diese im allgemeinen komplizierter Natur sein wird. Wir hielten es für nützlich, dieses an einem konkreten Falle aufzuweisen. Natürlich ist klar, daß die hier gegebenen Resultate nur den Wert einer Näherung haben können. Denn es ist z. B. für Dipole so gerechnet worden, als ob wir das Molekül ersetzen könnten durch zwei unendlich große Ladungen in unendlich kleinem Abstande. Das ist aber für Abstände, welche mit den Dimensionen des Moleküls vergleichbar sind, nur eine rohe Näherung. Ebenso ist die Polarisationsenergie so berechnet worden, als ob sich das Molekül in einem homogenen Felde befände, während doch in Wirklichkeit die Feldstärke über die Strecke einer halben Gitterkonstanten ihr Vorzeichen wechselt. Dennoch aber wird diese Art der Berechnung durchaus die richtige Größenordnung liefern.

Zu den hier angeführten Überlegungen wurde ich durch die Tatsache veranlaßt, daß die verschiedenen Autoren für die Erklärung der Adsorptionsenergie verschiedene Ursachen in den Vordergrund der Betrachtung gerückt haben.

Langmuir[1]) betrachtet die Adsorption als zustande kommend wesentlich durch die Wirkung zwischen den „ungesättigten Kraftfeldern" der in der Oberfläche des Adsorbens liegenden Atome (oder Ionen) einerseits und der adsorbierten Moleküle andererseits. Er will deshalb die Adsorptionskräfte als „chemische Kräfte" auffassen. Unser Versuch, soweit er die Adsorptionsenergie durch die Orientierungs- und Polarisierungsenergie deutet, stimmt mit dieser Langmuirschen Auffassung der Sache nach durchaus überein. Nur möchten wir diese Kräfte lieber nicht „chemisch" nennen, ebenso

---

[1]) I. Langmuir, l. c. S. 4 unter [1]). Diese Auffassung ist schon früher von F. Haber vertreten worden. (F. Haber, Journ. Soc. Chem. Ind. *33*, 50. 1914.)

wie man das auch nicht bei den VAN DER WAALSschen Kohäsionskräften tut.

DEBYE[1]), LORENZ und LANDÉ[2]) sowie JAQUET[3]) haben für die elektrische Deutung der Adsorptionskräfte von der Einwirkung des vom Adsorbens herrührenden Feldes auf die adsorbierten Moleküle abgesehen und die Adsorptionskräfte auf die durch das Feld des Moleküls hervorgerufene Polarisation der Atome des Adsorbens zurückzuführen gesucht. Sie berechneten diese dann, wie das auch hier geschehen ist, näherungsweise nach der Methode der elektrischen Bilder, indem sie das Adsorbens als Leiter ansahen. Unsere Rechnungen zeigen, daß man im allgemeinen von der Wirkung des vom Adsorbens herrührenden elektrischen Feldes nicht wird absehen dürfen.

Schließlich hat ILIIN[4]) einige Arbeiten veröffentlicht, in denen er einen Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit der Gase und ihrer Dielektrizitätskonstante diskutiert. Soweit es sich um Gase handelt, welche keine festen Dipole besitzen, kann der Standpunkt ILIINS so aufgefaßt werden, daß er für die Adsorptionsenergie wesentlich die Polarisation verantwortlich macht, welche die Moleküle im Felde des Adsorbens erfahren. Faßt man aber die gesamte Wirkung des elektrischen Feldes des Adsorbens auf die Moleküle ins Auge, wie das hier geschehen ist, so erkennt man, daß keineswegs die Polarisierbarkeit der Moleküle (d. h. bei Molekülen ohne feste Dipole ihre D.K.) die einzige maßgebende Konstante sein kann. Einmal muß es für die Polarisationsenergie selber auf den Abstand ankommen, auf den sich die Moleküle der Oberfläche nähern können, denn die Polarisationsenergie nimmt sehr stark mit dem Abstande ab. Weiter aber müssen neben der Polarisationsenergie die Orientierungsenergien berücksichtigt werden, die im Mittel über alle Orientierungen keineswegs verschwinden, da sie groß gegenüber der mittleren Energie der Temperaturbewegung sind. Falls es sich um Moleküle mit festen Dipolen handelt, könnte man zunächst meinen, daß diese Orien-

[1]) P. DEBYE, l. c. S. 128 unter [1]).
[2]) R. LORENZ und A. LANDÉ, l. c. S. 66 unter [1]).
[3]) E. JAQUET, l. c. S. 55 unter [2]).
[4]) B. ILIIN, Phil. Mag. (6) *48*, 192. 1924; ibid. *50*, 1144. 1925; Zs. f. Phys. *33*, 435. 1925; Phys. Zs. *26*, 497. 1925; vgl. auch W. TARASOFF, Phys. Zs. *25*, 369. 1924.

tierungsenergie, da sie auch für die D.K. neben der Polarisierungsenergie maßgebend ist, durch die D.K. mitgefaßt werden könne. Indessen geht diese Orientierungsenergie in die D.K. und in die Adsorptionsenergie in ganz verschiedener Weise ein: Denn bei der D.K. ist sie klein, bei der Adsorptionsenergie hingegen groß gegen die mittlere Energie der Temperaturbewegung.

Man wird daher einen so einfachen Zusammenhang zwischen D.K. und Adsorbierbarkeit der Gase, der weder die Dimensionen der Moleküle noch sonst weitere für sie charakteristische Größen enthält, wie ihn ILIIN glaubt aufweisen zu können, keinesfalls erwarten dürfen. In der Tat zeigt sich auch bei näherer Untersuchung der ILIINschen Resultate, daß die von ihm geforderte einfache Beziehung keineswegs besteht[1]).

Die nicht ganz durchsichtigen Prämissen und Rechnungen der ILIINschen Arbeiten laufen, wie mir scheint, im wesentlichen auf folgendes hinaus: In der Nähe der Oberfläche fällt der Absolutwert der vom Adsorbens herrührenden Feldstärke E in der Weise mit der Entfernung ab, daß ihr Quadrat linear von einem Maximalwert E_0^2 auf den Wert Null abnimmt. An einer Stelle dieses Feldes hat jedes Molekül eine Energie, welche gegeben ist durch:

$$-\frac{\alpha}{2}E^2,$$

wo α die Polarisierbarkeit des Moleküls ist (diese wird aus der D.K. berechnet, was für Moleküle mit festen Dipolen nicht zulässig ist). Das Quadrat der Feldstärke im Abstande z ist dabei gemäß dem linearen Abfall:

$$E^2 = E_0^2\left[1-\frac{z}{\delta}\right] \quad \text{(für } z \text{ von 0 bis } \delta\text{)},$$

wo δ den Abstand bedeutet, für welchen E^2 auf Null abgefallen ist. Die pro cm² Oberfläche adsorbierte Menge wird dann nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip:

$$\mathfrak{a}^* = n^*\int\limits_{z=d}^{\delta}\left\{e^{\frac{\alpha}{2}\frac{E_0^2}{kT}\left[1-\frac{z}{\delta}\right]}-1\right\}dz,$$

wo vom kleinsten Abstand d, auf den sich das Molekül nähern kann, bis zur Reichweite δ des Feldes zu integrieren ist. Die Integration ergibt:

$$\mathfrak{a}^* = n^*\frac{1}{\frac{\alpha}{2}\frac{E_0^2}{kT}\frac{1}{\delta}}\left[e^{\frac{\alpha}{2}\frac{E_0^2}{kT}\left(1-\frac{d}{\delta}\right)}-1\right]-n^*(\delta-d),$$

oder unter gehörigen Vernachlässigungen und logarithmiert ($\mathfrak{a}^*/n^* = \mathfrak{a}/n$ gesetzt):

$$\log\frac{\mathfrak{a}}{n} = -\log\frac{E_0^2}{2kT\cdot\delta}-\log\alpha+\frac{\alpha}{2}\frac{E_0^2}{kT}\left[1-\frac{d}{\delta}\right].$$

[1]) Betreffs einer Kritik der thermodynamischen Überlegungen von ILIIN s. CASSEL, l. c. S. 48 unter [2]).

Hierin kommt neben α nur noch der Molekülradius d als das Molekül charakterisierende Konstante vor. Die übrigen Konstanten (E_0^2 und δ) charakterisieren das Feld des Adsorbens. Der Molekülradius spielt nur dann keine Rolle, wenn die Reichweite δ des Feldes groß gegenüber dem Molekülradius ist. Nimmt man dies einmal mit Iliin an, dann kann d/δ neben 1 vernachlässigt werden. Setzt man dann noch (was nur für Moleküle ohne feste Dipole zulässig ist)

$$\alpha = \frac{D-1}{4\pi} \frac{1}{\mathsf{N}} \frac{M}{\varrho} \qquad \text{(vgl. 106 b)}$$

ein, so wird, wenn die D.K. für verschiedene Gase immer für den Normalzustand genommen wird, wo das Molvolumen M/ϱ für alle Gase dasselbe ist:

$$\log \frac{a}{n} + \log (D-1) = A + (D-1)\, B, \qquad (113)$$

mit A und B als zwei für das Adsorbens charakteristischen Konstanten, die sich in einfacher Weise durch E_0^2 und δ ausdrücken. Sie enthalten ferner noch die Temperatur, was uns hier aber augenblicklich nicht interessiert. In A kommt schließlich noch die unbekannte Oberfläche von 1 g Adsorbens vor, da a statt $\mathfrak{a}$ geschrieben ist.

(113) ist im wesentlichen die Iliinsche Formel[1]). Hiernach sollte a/n für verschiedene Gase bei demselben Adsorbens und derselben Temperatur lediglich durch die D.K. des Gases bestimmt sein.

Die Prüfung dieser Formel, wie sie Iliin vornimmt, ist nun in zweierlei Hinsicht nicht einwandfrei. Erstens wird die Prüfung vorgenommen für adsorbierte Mengen, welche so groß sind, daß längst keine Proportionalität mehr zwischen a und n besteht, während die Gültigkeit der Überlegungen (wenn man ihre Prämissen als richtig ansieht) auf das Gebiet beschränkt ist, wo Proportionalität besteht. Zweitens aber nimmt Iliin die Prüfung so vor, daß er die Werte der linken Seite von (113) (entnommen aus den für gleiche Temperaturen gemessenen Werten von a/n und den Werten für die D.K.) für die verschiedenen Gase aufträgt als Funktion von $D-1$, und zusieht, ob, wie es die Formel (113) verlangt, sich eine gerade Linie ergibt. Aus der Tatsache, daß die Punkte für die verschiedenen Gase tatsächlich nahe auf einer geraden Linie liegen, schließt Iliin, daß der durch seine Formel geforderte Zusammenhang tatsächlich erfüllt sei. Dieser Schluß ist aber nicht stichhaltig, denn diese Methode der Prüfung ist sehr unempfindlich. Man erkennt das folgendermaßen: Ändere ich a/n bei konstantem $D-1$ um $\delta(a/n)$, so wird die Änderung der linken Seite von (113):

$$\frac{\delta\left(\frac{a}{n}\right)}{\frac{a}{n}},$$

d. h. gleich der relativen Änderung von a/n. Da aber $D-1$ nur wenig von Null verschieden ist, so kommt selbst eine große relative Änderung von a/n neben $\log(D-1)$ prozentual nur wenig in Betracht. D. h. aber, die Punkte

[1]) Bei Iliin steht beidemal an Stelle von $D-1$ der Ausdruck $(D-1)/D$. Da aber D nahe gleich 1 ist, spielt das keine wesentliche Rolle.

werden auch dann noch nahe auf einer geraden Linie liegen, wenn a/n prozentual stark verändert wird. Das erklärt auch, daß es ganz gleichgültig ist, ob die richtigen Werte für a/n (welche dem Gebiet entnommen sind, wo a proportional n ist) oder andere Werte für a/n eingesetzt werden. Es kann ohne weiteres a/n um 100% geändert werden, ohne daß dies in der gewählten Darstellung durch größere Abweichungen von der Geraden zum Ausdruck kommt. Es besteht also, wie zu erwarten, in der Tat kein einfacher Zusammenhang zwischen der D.K. und der Adsorbierbarkeit der verschiedenen Gase. Ein gewisser Parallelismus ist allerdings vorhanden, da im großen und ganzen mit zunehmenden Molekülvolumen sowohl die Polarisierbarkeit wie die elektrischen Konstanten (elektrischen Hauptträgheitsmomente) zunehmen werden. Doch läßt sich nicht etwa eine bestimmte Reihenfolge der verschiedenen Gase angeben, welche für die D.K. und die Adsorbierbarkeit genau dieselbe wäre.

Es bleibt uns nun noch zu diskutieren, ob wir auf Grund der hier gegebenen Anschauungen über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte das besondere Verhalten der Dipolgase, wie SO_2, NH_3, verstehen können, welches dadurch zum Ausdruck kam, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Anfangsneigungen der Isothermen nicht mit Hilfe einer temperaturunabhängigen Adsorptionsenergie (und Wirkungsweite) darstellen ließen, wie das die Krümmung der entsprechenden $\log(1/T)$-Kurven der Fig. 8 zeigt. Von den in jener Figur eingezeichneten Gasen wissen wir, daß nur die Gase SO_2, NH_3, H_2O, CO, CO_2 feste elektrische Dipole tragen (vgl. Tabelle 4, S. 115). Die Dipolmomente von CO, CO_2 sind dabei bedeutend kleiner als die Momente der übrigen drei Gase. Eine ausgesprochene Krümmung zeigen nur die Kurven für SO_2 (an Kieselsäuregel) und NH_3 (an Kohle); bei H_2O liegen die Beobachtungen bei zu nahe benachbarten Temperaturen, um über das Vorhandensein einer Krümmung entscheiden zu können. Es liegt nun nahe, an einen Zusammenhang dieser Krümmung mit der Dipolnatur der betreffenden Gase zu denken.

Wir haben schon früher (§ 2 des II. Kapitels) die Punkte diskutiert, welche für eine solche Krümmung verantwortlich gemacht werden können und fanden, daß hierfür drei Punkte in Betracht kamen: 1. Die kontinuierliche Abnahme der Adsorptionsenergie mit der Entfernung; 2. die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Orientierung des Moleküls; 3. die Verschiedenwertigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche. Den Punkt 3 wollen wir hier von der Diskussion ausschließen; man sollte von ihm erwarten, daß er für Moleküle mit und ohne feste Dipole in Betracht käme.

Die gleichzeitige Berücksichtigung der Punkte 1 und 2 für Dipolgase ist von LORENZ und LANDÉ[1]) vorgenommen worden, unter der Voraussetzung, daß für die Adsorptionsenergie die „Bildenergie“ maßgebend sei. LORENZ und LANDÉ kommen zu dem Schluß, daß die Berücksichtigung dieser beiden Punkte nicht von wesentlichem Belange für das Resultat ist. In dem der Beobachtung gewöhnlich zugänglichen Temperaturbereich, wo die Adsorptionsenergie groß gegen die mittlere Energie der Temperaturbewegung ist, wird nämlich die Energie, welche ein Dipol in seiner ausgerichteten Lage minimaler Energie hat, ihrem Absolutwert nach so groß gegen die Energie der Temperaturbewegung, daß die Lagen mit kleinerem Absolutwert der Energie demgegenüber nur sehr selten vorkommen. Ebenso nimmt die Energie so stark mit der Entfernung ab (die Bildenergie mit der dritten Potenz), daß fast nur die Energie des Dipols in der Minimalentfernung eine Rolle spielt [vgl. unsere Resultate (110b) und (83a)]. Bezeichnen wir mit φ_0 den Absolutwert der Energie eines ausgerichteten Dipols in der Minimalentfernung (bei Berührung der Oberfläche), so liefert die gleichzeitige Berücksichtigung der Abhängigkeit der Energie von der Orientierung und dem Abstand nach LORENZ und LANDÉ für log y an Stelle von (83a) unter der Voraussetzung, daß $\varphi_0 \gg RT$ sei, den Ausdruck:

$$\log y = \text{const} + \frac{\varphi_0}{RT} - 2 \log \frac{\varphi_0}{RT}, \tag{114}$$

oder für die Neigung der log y $(1/T)$-Kurve an Stelle von (84):

$$\frac{d \log y}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\varphi_0}{R} - 2\,T. \tag{114a}$$

Im Gebiet $\varphi_0 \gg RT$ wird also die Neigung nur wenig mit $1/T$ variieren.

Eine analoge Rechnung kann man ausführen für den Fall, daß für die Adsorptionsenergie nicht lediglich die Bildenergie maßgebend ist, und wird dann zu einem ähnlichen Resultat geführt. Stets ergibt sich, daß die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Energie von Orientierung und Abstand für tiefere Temperaturen nur von unwesentlichem Belange ist. Es erscheint also merkwürdig, daß die

[1]) R. LORENZ und A. LANDÉ, l. c. S. 66 unter [1]).

Krümmung der Kurven für SO_2 und NH_3 so stark ist. Sie liegt zwar im richtigen Sinne, ist aber größer, als man erwarten sollte[1]). Wahrscheinlich spielt hier die Unsicherheit mit, mit welcher die Extrapolation für die Anfangsneigungen der Isothermen bei tiefen Temperaturen behaftet ist, wo a stark mit n ansteigt, und die Abweichungen von der Proportionalität schon bei sehr kleinem n auftreten.

Fassen wir das Ergebnis unserer Untersuchungen über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte zusammen, so müssen wir feststellen, daß für die Adsorptionsenergie eine Reihe von Größen in Betracht kommen, welche das Adsorbens und welche die adsorbierten Moleküle charakterisieren. Diese Größen gehen in keiner einfachen Weise in die Adsorptionsenergie ein. Je nach dem gerade vorliegenden Fall kann der Einfluß dieser oder jener Größe mehr in den Vordergrund treten. Ein besonderes Verhalten der Gase mit Dipolmolekülen scheint unverkennbar. Von besonderen Interesse dürfte von diesem Standpunkte aus auch eine nähere Untersuchung des Verhaltens der Edelgase sein.

§ 8. Der Zusammenhang der Adsorptionskräfte mit den VAN DER WAALSschen Kohäsionskräften.

Es bleibt uns nun noch übrig, den Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit der Gase und ihrer Kondensierbarkeit zu diskutieren. Auf einen solchen Zusammenhang ist schon seit längerem [besonders u. a. von ARRHENIUS[2])] hingewiesen worden. Wir haben auch schon kurz auf ihn aufmerksam gemacht, als wir die charakteristische Adsorptionstemperatur mit der kritischen Temperatur der Gase verglichen und einen gewissen Parallelismus zwischen diesen aufwiesen (s. Tabelle 3, S. 66). Ganz grob gesprochen bedeutet

[1]) LORENZ und LANDÉ haben gerade aus der Tatsache, daß die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Energie von der Orientierung für Dipolmoleküle so wenig an dem geradlinigen Verlauf der $\log y(1/T)$-Kurve ändert, geschlossen, daß ein nahe geradliniger Verlauf nicht gegen die Annahme fester Dipole spräche, wie das gelegentlich (von EUCKEN) behauptet wurde. Sie zogen indes zur Diskussion ihres für Dipolgase abgeleiteten Resultats nur Versuche mit Gasen heran, deren Moleküle keine festen Dipole tragen. Sonst wäre ihnen wahrscheinlich aufgefallen, daß bei den Dipolgasen eine Krümmung vorhanden zu sein scheint, die größer ist, als ihre Rechnung liefert.

[2]) SV. ARRHENIUS, l. c. S. 6 unter [3]).

dieser Zusammenhang, daß im allgemeinen diejenigen Moleküle, welche aufeinander stärkere Kräfte ausüben, auch auf die Moleküle eines anderen Stoffes (des Adsorbens) stärkere Kräfte ausüben werden. Es sind verschiedentlich Versuche gemacht worden, diesen Zusammenhang quantitativ zu erfassen. Alle diese Versuche haben aber nur zu mehr oder weniger qualitativen Regeln geführt, die immer auch gewisse Ausnahmen enthielten.

Vom Standpunkte des Experimentes aus wird man natürlich zuerst immer nach Beziehungen zwischen direkt beobachtbaren Größen suchen. Das Ziel wird dabei sein, schließlich zu Grundvorstellungen zu gelangen, welche möglichst viele Erscheinungsgebiete umfassen. Wir haben hier den Versuch gemacht, von den Grundvorstellungen über die elektrische Natur der Molekularkräfte aus, wie sie sich auf den verschiedensten Gebieten bewährt haben, ein Verständnis für die Natur der Adsorptionskräfte zu erlangen. Andererseits haben wir auch die verschiedenen Äußerungen der Molekularkräfte von dem hier eingenommenen Standpunkte aus schon früher kurz diskutiert (§ 5 dieses Kapitels). Dabei hatten wir die Diskussion der Äußerungen der Molekularkräfte, wie sie in den Abweichungen der Gase vom idealen Verhalten zum Ausdruck kommen, noch auf später verschoben. Diese Diskussion soll an dieser Stelle nachgeholt werden mit Rücksicht darauf, daß gerade auf den Zusammenhang zwischen diesen Äußerungen und der Adsorbierbarkeit der Gase besonders oft hingewiesen worden ist.

Will man solche Zusammenhänge diskutieren, so ist es das Gegebene, von einfachen Grenzfällen auszugehen. Also, was die Adsorptionserscheinungen anlangt, von dem Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen, wo die Erscheinungen nicht schon durch die Wirkung der adsorbierten Moleküle aufeinander kompliziert sind. Denn es kann die Verhältnisse nur trüben, wenn man gleich von dem Gebiet größerer adsorbierter Mengen ausgeht, wo solche Komplikationen Platz greifen. Auch sollte man bei der theoretischen Deutung dieser Zusammenhänge, soweit es das vorliegende experimentelle Material erlaubt, nicht von theoretisch nicht begründeten Interpolationsformeln ausgehen, welche gerade den einfachen Grenzfällen nicht genügen, wie das z. B. für die viel benutzte Interpolationsformel $a = b \cdot n^{\alpha}$ für die Adsorptionsisotherme der Fall ist.

Die Abweichungen des Verhaltens der wirklichen Gase von dem Verhalten der idealen Gase können bekanntlich auf Grund zweier Hauptannahmen verstanden werden: Die Moleküle nehmen einen endlichen Raum ein und üben aufeinander anziehende Kräfte aus. Die einfachste Art und Weise, wie diesen beiden Umständen Rechnung getragen wird, liegt bei VAN DER WAALS vor. Das Ergebnis der VAN DER WAALSschen Untersuchungen wird in seiner „kalorischen" und „thermischen" Zustandsgleichung zusammengefaßt. Für die Energie $\bar{u}$ eines Mols eines realen Gases gilt nach VAN DER WAALS die „*kalorische Zustandsgleichung*":

$$\bar{u} = c_v T - \frac{a_w}{v} + \bar{u}_0,$$

wo c_v die spezifische Wärme eines Mols bei konstantem Volumen für unendliche Verdünnung (unabhängig von T), a_w die mit der Anziehung der Moleküle in Zusammenhang stehende VAN DER WAALSsche Konstante[1]), v das Molekularvolumen, und $\bar{u}_0$ eine Konstante ist.

Zwischen Druck p, Molekularvolumen v und absoluter Temperatur T gilt nach VAN DER WAALS die „*thermische Zustandsgleichung*":

$$\left(p + \frac{a_w}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

wo die Größe b mit dem Volumen der Moleküle im Zusammenhang steht. Nach VAN DER WAALS ist b das 4fache des Volumens der in einem Mol enthaltenen, als harte Kugeln angesehenen Moleküle.

Die VAN DER WAALSschen Gleichungen geben das Verhalten der verschiedenen Stoffe qualitativ gut wieder: Es folgt aus ihnen die Existenz der kritischen Erscheinungen und das sog. Gesetz der korrespondierenden Zustände. Mit der quantitativen Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichungen ist es allerdings bekanntlich weniger gut bestellt; insbesondere bei solchen Stoffen, die, wie man sagt, zur „Assoziation" neigen, die also nach unseren Vorstellungen feste elektrische Dipole tragen. Letztere gehorchen auch, wie bekannt, dem Gesetz der korrespondierenden Zustände besonders schlecht[2]), d. h. also nicht nur, sie gehorchen nicht den VAN DER

[1]) Es ist a_w geschrieben zum Unterschied von der adsorbierten Menge a.

[2]) Dieses gilt bekanntlich besser als die VAN DER WAALSsche Gleichung, aus der es zuerst abgeleitet wurde. Das nimmt nicht wunder, denn seine Gültigkeit setzt nicht die der VAN DER WAALSschen Gleichung voraus, sondern nur

WAALSschen Gleichungen, sondern auch ihre reduzierten Zustandsgleichungen müssen in der Form von denen der übrigen Stoffe wesentlich abweichen.

Es hat sich auch als ganz unmöglich herausgestellt, eine universelle Form der Zustandsgleichungen zu finden, welche allen Stoffen gleichmäßig gut genügt. Vom Standpunkte der Molekulartheorie muß auch in der Tat die Suche nach einer solchen universellen Form aussichtslos erscheinen.

Von KEESOM[1]) sowie von DEBYE[2]) und seinen Schülern [FALKENHAGEN[3]), ZWICKY[4])] ist gezeigt worden, in welcher Weise die universellen Anziehungskräfte, welche in den VAN DER WAALSschen Überlegungen ohne Deutung ihrer Natur eingeführt wurden, auf Grund unserer Kenntnisse über den elektrischen Aufbau der Atome und Moleküle verstanden werden können. Das Vorhandensein der universellen Anziehungskräfte kann hiernach auf *zwei Grundeffekte* zurückgeführt werden. Die zeitlich vorangehenden ersten Arbeiten von KEESOM berücksichtigten den *ersten Effekt*: Sie gingen davon aus, die Moleküle als *harte Kugeln* anzusehen, welche *starre Anordnungen elektrischer Ladungen* tragen. Die gegenseitige Energie zweier solcher Moleküle hängt dann von ihrer relativen Lage und Orientierung ab. Stehen sich zwei solcher Moleküle in einem bestimmten Abstand gegenüber, so wird je nach ihrer relativen Orientierung die Energie positiv oder negativ sein, d. h. die Moleküle werden sich entweder abstoßen oder anziehen. Kämen alle relativen Orientierungen gleich oft vor, so würde im Mittel über alle Orientierungen die potentielle Energie Null sein. (Dies folgt aus der gleichen Überlegung, die wir für die mittlere Energie eines starren

---

allgemein die Gültigkeit einer thermischen Zustandsgleichung, die außer der Gaskonstanten nicht mehr als zwei den Stoff charakterisierende Konstanten enthält.

[1]) W. H. KEESOM, Proc. of Amst. Akad. *18*, 636, 868, 1568. 1916; Phys. Zs. *22*, 129. 1921. Der von KEESOM für Quadrupolmoleküle berücksichtigte Effekt ist wohl zuerst von REINGANUM unter der Annahme der Existenz von Dipolmolekülen diskutiert worden. (M. REINGANUM, Phys. Zs. *2*, 241. 1901; Ann. d. Phys. *10*, 334. 1903.

[2]) P. DEBYE, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., Göttingen 1920; Phys. Zs. *21*, 178. 1920; ibid. *22*, 302. 1921.

[3]) H. FALKENHAGEN, Diss. Göttingen 1921; Phys. Zs. *23*, 87. 1922.

[4]) F. ZWICKY, Phys. Zs. *22*. 449. 1921.

Moleküls bei gleicher Häufigkeit aller Orientierungen in einem beliebigen elektrischen Felde angestellt hatten, s. S. 121.) Nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Satz kommen nun aber die verschiedenen Orientierungen bei endlicher Temperatur nicht gleich häufig vor, sondern die relative Häufigkeit einer Orientierung ist um so größer, je kleiner die ihr zukommende Energie ist. Es sind also die Orientierungen kleiner Energie bevorzugt, und infolgedessen wird bei endlicher Temperatur stets im Mittel eine negative potentielle Energie übrigbleiben. Die negative potentielle Energie eines Gases wird also von den Abständen zwischen den Molekülen (d. h. von der Dichte), den elektrischen Konstanten der Moleküle, welche deren elektrisches Feld bestimmen, den Durchmessern der Moleküle und von der absoluten Temperatur abhängen. In der Grenze für sehr hohe Temperaturen verschwindet die durch diesen Effekt bedingte negative potentielle Energie, denn in der Grenze für sehr hohe Temperaturen werden alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Dieser KEESOMsche Effekt führt also zu einem temperaturabhängigen VAN DER WAALSschen a_w, das mit steigender Temperatur abnimmt und schließlich in der Grenze für sehr hohe Temperaturen verschwindet. Er wird ferner im allgemeinen für Dipolmoleküle größer als für Quadrupolmoleküle sein, da bei ersteren die relative Energie schwächer mit dem Abstand abnimmt als bei den letzteren.

Der *zweite Grundeffekt* wurde von DEBYE diskutiert. DEBYE ließ sich dabei von zwei Gesichtspunkten leiten: Erstens besteht auch zwischen den Atomen einatomiger Gase (wie der Edelgase) eine universelle Anziehung, während hierfür die Deutung auf Grund des eben besprochenen ersten Effektes nicht brauchbar ist. Denn die Atome dieser Gase, bei denen fast die gesamte Masse in einem Punkte (dem Atomkern) vereinigt ist, besitzen keine von der Temperatur abhängige Rotationsenergie, wie aus der Tatsache folgt, daß ihre spezifische Wärme bei konstantem Volumen konstant gleich 3/2 R ist. Es kann also auch die Energie der Atome nicht von ihrer gegenseitigen Orientierung abhängen, und es muß die mittlere potentielle Energie temperaturunabhängig sein[1]). Andererseits zeigt auch das Verhalten der übrigen Gase, daß offenbar die universelle Anziehung

[1]) Die genauere Diskussion dieser Verhältnisse siehe bei F. ZWICKY, l. c. S. 141 unter [4]).

mit steigender Temperatur nicht schließlich verschwindet und langsamer mit steigender Temperatur abnimmt, als es die KEESOMschen Überlegungen fordern. (In der ursprünglichen VAN DER WAALSschen Gleichung ist a_w temperaturunabhängig, was allerdings nicht zutrifft.)

Einen Effekt nun, welcher auch bei einatomigen Gasen vorhanden ist und eine temperaturunabhängige potentielle Energie liefert, fand DEBYE durch die Berücksichtigung der Tatsache, daß die Ladungsanordnung in den Molekülen nicht starr ist, sondern die *Moleküle polarisierbar* sind. Jedes Molekül wird im Felde eines anderen so polarisiert, daß für jede relative Orientierung zu den Kräften, welche ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit wirken würden, anziehende Kräfte hinzukommen. (Die Energie eines polarisierbaren Moleküls im Felde E ist ja dem negativen *Quadrate* der Feldstärke proportional: $-\frac{\alpha}{2} E^2$.) So bleibt im Mittel über alle Orientierungen auch in der Grenze für sehr hohe Temperaturen, wo alle Orientierungen gleich wahrscheinlich werden, schließlich eine anziehende Kraft übrig, d. h. eine negative potentielle Energie.

Die weitere Entwicklung dieser Überlegungen bezog sich im wesentlichen auf die quantitative Ausgestaltung dieser beiden Grundgedanken und eine Untersuchung der relativen Größe der beiden Effekte.

Es ist klar, daß die quantitative Durchführung — die zudem mathematisch nur unter Anwendung von Näherungsverfahren möglich ist — bei Berücksichtigung aller Umstände ebenso wie bei der Adsorptionsenergie nicht zu einfachen Resultaten führen kann. Dazu ist der Aufbau der Atome und Moleküle viel zu individuell.

Rein qualitativ aber läßt sich folgendes sagen: Das Verhalten von Dipolmolekülen wird von dem der Quadrupolmoleküle abweichen. Bei den Dipolmolekülen wird im allgemeinen sowohl der KEESOMsche wie der DEBYEsche Effekt größer sein. Größeres Dipolmoment, größere Polarisierbarkeit und kleinerer Moleküldurchmesser werden im Sinne einer größeren VAN DER WAALSschen Konstanten (wenn man einmal für unsere Zwecke mit dieser operiert) wirken.

Ebenso wird bei Quadrupolmolekülen größere Unsymmetrie des Aufbaues (gemessen durch die drei elektrischen Hauptträgheits-

momente), größere Polarisierbarkeit und kleinerer Moleküldurchmesser in diesem Sinne wirken.

Um ein einigermaßen quantitatives Bild zu geben, in welchem Sinne die verschiedenen Größen wirken, sei hier das Resultat mitgeteilt, zu welchem DEBYE in seiner ersten Arbeit gelangte, wo er lediglich den Polarisationseffekt bei Quadrupolmolekülen diskutierte. Hiernach drückt sich die VAN DER WAALSsche Konstante a_w durch die das Quadrupolmolekül charakterisierenden Größen folgendermaßen aus:

$$a_w = \frac{6\pi}{5} \frac{\alpha \tau^2}{d^5} N^2.$$

Dabei bedeutet α die Polarisierbarkeit des Moleküls, τ^2 eine bestimmte Kombination der drei elektrischen Hauptträgheitsmomente, gegeben durch:

$$\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - (\Theta_1 \Theta_2 + \Theta_2 \Theta_3 + \Theta_3 \Theta_1),$$

d den Moleküldurchmesser und N die LOSCHMIDTsche Zahl. Die Größe α kann aus der Molekularrefraktion (oder hier bei Quadrupolmolekülen aus der Molekularpolarisation des Gases, d. h. der D.K.), der Durchmesser d des Moleküls aus dem VAN DER WAALSschen b berechnet werden. b selber, sowie a_w ist in bekannter Weise aus den kritischen Daten des Gases zu entnehmen. Die Formel gestattet dann die Berechnung der Kombination τ der elektrischen Hauptträgheitsmomente. Sie ergibt sich in der Tat von der zu erwartenden Größenordnung, einige Male 10^{-26} e.s.e. $\times$ cm^2[1]).

Auf die Verfeinerungen, welche die ursprünglichen orientierenden Rechnungen DEBYES erfahren haben, wollen wir hier nicht eingehen. DEBYE konnte von seinem Standpunkte aus auch die Größenordnung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten sowie die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Gase verständlich machen.

Vergleichen wir die hier für die VAN DER WAALSschen Kohäsionskräfte entwickelte Deutung mit der für die Adsorptionsenergie gegebenen, so fällt ein weitgehender Parallelismus in die Augen. Im allgemeinen wirkt ein Einfluß, welcher die Anziehungskräfte zwischen

[1]) Die in der ersten Arbeit von DEBYE berechneten Werte für die Größen τ fielen um etliche (etwa 30) Prozent zu groß aus, da dort nur der zweite Effekt berücksichtigt, d. h. nach der obigen Formel gerechnet wurde. Die Berücksichtigung der Orientierungsenergie muß diese Werte, wie leicht ersichtlich, herunterdrücken.

den Molekülen des Stoffes (also etwa das VAN DER WAALSsche a_w) vergrößert, auch für die Adsorptionskräfte in diesem Sinne. Wie hier, sind auch dort die Moleküle mit festen Dipolen in ihrem Verhalten von dem der Moleküle ohne Dipole verschieden. Man wird also wohl im großen einen Parallelismus zwischen den Adsorptionskräften und den Kohäsionskräften, d. h. einen Parallelismus zwischen der Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit der Gase erwarten können. Da jedoch die maßgebenden Größen in beiden Fällen in komplizierter und verschiedener Weise eingehen, zudem bei der Adsorption noch das Adsorbens als neue bestimmende Größe eingeht, so wird man keine einfachen quantitativen Gesetzmäßigkeiten für diese Zusammenhänge erwarten können.

Wir halten deshalb auch die verschiedenen aufgestellten Regeln für diese Zusammenhänge, welche alle nicht allgemein gelten, für nicht von prinzipieller Bedeutung und sehen daher auch von einer näheren Besprechung derselben ab. Größeren Wert legen wir auf die Erkenntnis der gemeinsamen Wurzel der beiden Erscheinungen: Der elektrischen Natur der Molekularkräfte.

IV. Kapitel.

Molekulare Theorie für größere adsorbierte Mengen.

§ 1. Allgemeine Bemerkungen. Die Dicke der Adsorptionsschicht. Adsorption und Kapillarkondensation.

Alle unsere bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf den Grenzfall kleiner adsorbierter Mengen, in welchem die Dichte der Moleküle im Adsorptionsraum so klein ist, daß das von ihnen eingenommene Volumen gegenüber dem gesamten Volumen des Adsorptionsraumes vernachlässigt werden, und die Moleküle so weit voneinander entfernt sind, daß von gegenseitigen Kräften zwischen ihnen abgesehen werden kann.

Dieser Grenzfall war von besonderem theoretischem Interesse, weil in ihm die Wirkung der Adsorptionskräfte am reinsten zum Ausdruck kommen muß. Zudem gestattete er eine relativ einfache theoretische Behandlung. Er ist aber, insbesondere bei tieferen Temperaturen, erst in einem Gebiete sehr kleiner Gasdichten realisiert. Dementsprechend ist dieser Grenzfall für praktische Fragen oft von geringerem Belang, und daher rührt es auch, daß hierfür oft Interpolationsformeln verwendet werden, welche dem theoretisch und experimentell für kleine Dichten geforderten Verhalten widersprechen.

Im folgenden soll es sich nun um Versuche handeln, die Überlegungen für die Fälle zu erweitern, in denen die adsorbierte Menge schon so groß ist, daß jene Vernachlässigungen nicht mehr berechtigt sind. Es ist klar, daß durch die Berücksichtigung jener bisher vernachlässigten Umstände die Verhältnisse sofort ungemein komplizierter werden müssen; man wird daher die Anforderungen an eine quantitative Theorie nicht zu hoch stellen dürfen und sich damit begnügen, der Theorie vereinfachende Ansätze zugrunde zu legen, aus welchen die wesentlichen Züge des Verhaltens für größere ad-

sorbierte Mengen zu folgern sind. Ehe wir an die Fassung solcher Ansätze und die daraus zu ziehenden Folgerungen herangehen, erscheint es angebracht, zunächst mehr qualitativ das Verhalten für größere adsorbierte Mengen zu betrachten, weil aus ihm die Richtlinien für die Fassung der Ansätze zu gewinnen sind.

Wenn wir dies Verhalten betrachten, so müssen wir verschiedene Versuchsbedingungen unterscheiden. Einmal ist es von wesentlicher Bedeutung, ob es sich um Gase oder Dämpfe handelt, d. h. ob die Aufnahme des Adsorptivs ober- oder unterhalb der kritischen Temperatur desselben erfolgt. Ferner zeigt sich unterhalb der kritischen Temperatur ein charakteristischer Unterschied, je nachdem, ob man es mit Adsorbentien mit ebener Oberfläche oder mit Adsorbentien poröser Struktur zu tun hat. Oberhalb der kritischen Temperatur scheint ein solcher Unterschied nicht hervorzutreten.

Betrachten wir zunächst das Verhalten für größere adsorbierte Mengen an *glatten Oberflächen*. Hierüber liegen wohl nur die Langmuirschen Versuche vor, von denen in Fig. 5 (S. 21) als Beispiel die Adsorption von Stickstoff an Glimmer dargestellt ist. Von den beiden Temperaturen, bei denen die Adsorptionsisothermen gemessen wurden, liegt die eine ($T = 155°$) oberhalb, die andere ($T = 90°$) unterhalb der kritischen Temperatur ($T_k = 126°$) des Stickstoffes. Innerhalb des gemessenen Druck- (oder Dichte-) Bereiches zeigt sich im Verlauf der beiden Isothermen nur ein quantitativer, kein qualitativer Unterschied: Mit wachsender Dichte nimmt in beiden Fällen die adsorbierte Menge schwächer als linear mit der Dichte zu. Die Isothermen sind gegen die Abszissenachse konkav gekrümmt. Dabei sind die Drucke, bei welchen die adsorbierte Menge gemessen wurde, außerordentlich klein. So beträgt bei $T = 90°$ der höchste Druck, welcher der Moldichte $n = 4{,}5 \cdot 10^{-9}$ Mole/cm³ entspricht, 34 dyn/cm² (bar) oder 0,00255 mm Hg. Demgegenüber beträgt der Sättigungsdruck des Stickstoffes bei dieser Temperatur etwa 2730 mm Hg.

Langmuir wählte mit Absicht für seine Versuche so niedrige Drucke, vor allem aus folgendem Grunde: Um an ebenen Oberflächen meßbare adsorbierte Mengen zu bekommen, ist es notwendig, eine große Oberfläche anzuwenden. Um diese aber zu erhalten, war es nötig, eine sehr große Anzahl von Glimmer- (oder Glas-) Plättchen im Adsorptionsgefäß auf beschränktem Raum unter-

zubringen. Dabei ist es nicht zu vermeiden, daß zwischen den einzelnen Plättchen enge Kapillarräume vorhanden sind, in welchen bei höheren, aber noch unterhalb des normalen Dampfdruckes liegenden Drucken der Dampf als Flüssigkeit kondensieren könnte, da der Dampfdruck einer die Wände einer Kapillaren benetzenden Flüssigkeit infolge der Oberflächenkrümmung kleiner als der normale Dampfdruck einer ebenen Oberfläche ist[1]). Die Möglichkeit einer solchen Kondensation ist durch die Anwendung so niedriger Drucke mit Sicherheit ausgeschlossen, so daß es sich auch unterhalb der kritischen Temperatur bei den LANGMUIRschen Versuchen um eine wirkliche Adsorption handelt und nicht um eine Aufnahme, welche durch das Insspieltreten von Kapillarerscheinungen kompliziert sein könnte.

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob mit wachsender Dichte des Gases oder Dampfes die adsorbierte Menge einem „*Sättigungswert*" zustrebt, der nicht überschritten werden kann; und ob ein solcher Sättigungswert, wenn er existieren sollte, von der Temperatur abhängig ist. Bei den LANGMUIRschen Versuchen wurde ein solcher Sättigungswert niemals wirklich erreicht. In dem beobachteten Dichtegebiet wuchs stets die adsorbierte Menge noch mit der Dichte an. Andererseits aber konnte LANGMUIR den Verlauf der Isothermen im beobachteten Dichtegebiet durch Formeln darstellen, welche in der Grenze für große Dichten einen „*extrapolierten Sättigungswert*" für die adsorbierte Menge errechnen lassen, dem die größten beobachteten adsorbierten Mengen in vielen Fällen sehr nahe kommen. Dieser extrapolierte Sättigungswert ergab sich dann als *temperaturabhängig*.

Betrachten wir nun den Grenzfall großer adsorbierter Mengen zunächst in dem Sinne, daß wir nach den größten adsorbierten Mengen fragen, welche pro cm^2 Oberfläche beobachtet worden sind. Wir gaben bereits auf S. 22 an, daß z. B. als solchen beobachteten Höchstwert LANGMUIR für die Adsorption von N_2 an Glimmer den Wert von etwa

$$a^*_{max} = 1{,}4 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$$

[1]) Deshalb sind frühere Versuche anderer Autoren, welche bei Drucken nahe dem Sättigungsdruck ausgeführt wurden, wie LANGMUIR betont, zu einwandfreien Schlüssen über die Adsorption nicht zu verwenden.

gefunden hat. Da wir andererseits angenähert das Volumen der Moleküle aus der Dichte des verflüssigten Gases, und damit angenähert auch den Querschnitt der Moleküle kennen, so können wir mit LANGMUIR auch abschätzen, wie groß für diese adsorbierte Menge der Bruchteil der Oberfläche ist, welcher von Molekülen bedeckt ist. Dabei wird dieses Resultat zunächst ganz unabhängig von unseren Vorstellungen über die Wirkungsweite der Adsorptionskräfte, wenn wir unter der von Molekülen pro cm^2 bedeckten Oberfläche die senkrechte Projektion aller in der Nähe der Oberfläche im Überschuß vorhandenen $\mathfrak{a}^*_{\max}$ Moleküle auf die Oberfläche verstehen.

Das Molekularvolumen des verflüssigten Stickstoffes beträgt etwa 35 cm^3. Sehen wir das Volumen der Flüssigkeit als ganz mit Molekülen erfüllt an, so können wir das Volumen eines Stickstoffmoleküls also schätzen zu:

$$v_f^* = 35/6{,}06 \cdot 10^{23} = 5{,}8 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3.$$

Nehmen wir ferner kubische Form der Moleküle an, so wird die Kantenlänge eines Moleküls die dritte Wurzel aus diesem Volumen; der Querschnitt q^* eines Moleküls also dieses Volumen zur Potenz 2/3. Es wird also der Querschnitt:

$$q^* = (5{,}8 \cdot 10^{-23})^{\frac{2}{3}} = 0{,}15 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2.$$

Die Projektion von $\mathfrak{a}^*_{\max}$ Molekülen würde mithin die Fläche

$$\mathfrak{a}^*_{\max}\, q^* = 1{,}4 \cdot 10^{14} \cdot 0{,}15 \cdot 10^{-14} = 0{,}21\ \text{cm}^2$$

bedecken. Es ist also nur der $1/0{,}21 = 4{,}75$ste Teil der Oberfläche mit Molekülen bedeckt; d. h. es hätten in einer einfachen Molekülschicht 4,75mal Moleküle mehr Platz, als im Maximum beobachtet würden. Ähnliche Resultate erhielt LANGMUIR für alle von ihm untersuchten Gase (Dämpfe). Stets hatten noch mehr als die maximal beobachtete Anzahl adsorbierter Moleküle in einer einfachen Molekülschicht Platz. Und dieses gilt nicht nur für die größten beobachteten adsorbierten Mengen, sondern auch für die extrapolierten Sättigungswerte. Die folgende Tabelle 7 gibt eine Übersicht über den Bruchteil der besetzten Oberfläche, welcher nach LANGMUIR für diese extrapolierten Sättigungswerte sich für die verschiedenen an Glimmer adsorbierten Gase bzw. Dämpfe bei den Temperaturen $T = 90°$ bzw. $T = 155°$ errechnet. Für die Adsorption an Glas erhielt LANGMUIR ähnliche Werte.

Tabelle 7.

Adsorption an Glimmer (LANGMUIR).

Bruchteil der Oberfläche, welcher im Maximum bedeckt ist (extrapoliert).

Gas	$T = 90°$	$T = 155°$
N_2	0,22 bis 0,26[1])	0,08
CH_4	0,68 „ 0,86[1])	0,17
CO	0,38	0,13
A	0,17	0,06
O_2	0,11	0,03
CO_2	—	0,41 bis 0,47[1])

Dieses Resultat zeigt, daß unsere Vorstellungen über die geringe Wirkungsweite der Adsorptionskräfte (Größenordnung der Moleküldimensionen) nicht nur durch das Verhalten für kleine adsorbierte Mengen und durch theoretische Überlegungen gestützt, sondern auch mit dem Verhalten für größere adsorbierte Mengen in Übereinstimmung sind. Denn für größere adsorbierte Mengen nimmt die adsorbierte Menge nur noch schwach mit der Dichte zu, obwohl sogar in einer einzigen Molekülschicht noch weitere Moleküle reichlich Platz haben würden. Dieses wäre nicht zu verstehen, wenn die Wirkungsweite der Adsorptionskräfte die Dimensionen der Moleküle wesentlich überschritte. Es deutet vielmehr nicht nur darauf hin, daß die Wirkungsweite der Adsorptionskräfte gering ist, sondern auch darauf, daß stärkere Kräfte nur auf einem Teil der Oberfläche wirksam sind. So schließt LANGMUIR, daß — wie das auch auf Grund der atomaren Struktur des Adsorbens erwartet werden kann — die Adsorptionskräfte nur an bestimmten Stellen der Oberfläche (die er „elementary spaces" nennt) in Betracht kommende Werte haben. Die Berücksichtigung dieser Tatsache haben wir, was das Grenzgesetz für kleine adsorbierte Mengen angeht, ja bereits früher diskutiert.

Ein Einwand von VOLMER[2]) gegen diesen letzteren LANGMUIRschen Schluß scheint uns nicht ganz berechtigt zu sein. VOLMER meint mit Recht, daß eine Berücksichtigung der Temperaturbewegung der Moleküle in der Adsorptionsschicht ebenfalls zu kleineren Werten für die maximal adsorbierbare

[1]) Die verschiedenen Werte entsprechen teils verschiedenen Beobachtungsreihen, teils einer verschieden vorgenommenen Extrapolation für die Sättigungswerte.

[2]) M. VOLMER, Zs. f. phys. Chem. *115*, 260. 1925.

Menge führen muß, als man sie aus dem Querschnitt der Moleküle errechnet. Denn wie bei VAN DER WAALS das Grenzvolumen der Flüssigkeit das Vierfache des wirklichen Volumens der Moleküle ist, so ergibt ein analoger Ansatz bei Berücksichtigung der Temperaturbewegung in der Schicht, daß dort nur halb soviel[1]) Moleküle Platz haben, als sie es hätten, wenn sie keine Temperaturbewegung ausführen würden. VOLMER meint, daß LANGMUIR diese Tatsache nicht berücksichtigt habe, und in der Tat findet sich auch bei LANGMUIR nichts hierüber. Dennoch bleibt aber, wie uns scheint, die LANGMUIRsche Schlußweise zu Recht bestehen, denn LANGMUIR berechnet den Querschnitt der Moleküle aus der Flüssigkeitsdichte, so daß in seiner Berechnung die Berücksichtigung der Temperaturbewegung implizite doch schon mit enthalten ist, wenn auch nicht ganz mit dem richtigen Zahlenfaktor, der aber ohnehin unsicher ist.

Betrachten wir nun weiter das Verhalten für größere adsorbierte Mengen im Falle *poröser Adsorbentien*, wie Kohle, Kieselsäuregel usw. Die in den Fig. 1 und 2 (S. 17 u. 18) gegebenen Beispiele für den Verlauf der Adsorptionsisothermen scheinen zunächst gegenüber dem Verhalten an glatten Oberflächen keinen qualitativen Unterschied zu zeigen und zwar weder ober- noch unterhalb der kritischen Temperatur. Auch hier nimmt mit wachsender Dichte die adsorbierte Menge schwächer als linear mit der Dichte zu[2]). Wir haben aber diese Fälle dort mit Absicht so ausgewählt; es ist nämlich dort in allen unterhalb der kritischen Temperatur beobachteten Fällen der höchste beobachtete Druck noch erheblich kleiner als der Sättigungsdruck des Dampfes. So entspricht z. B. im Falle des Ammoniaks (s. Fig. 2) bei der tiefsten Temperatur $T = 249{,}5^\circ$, die um $156{,}5^\circ$ unter der kritischen Temperatur $T_k = 406$ liegt, die höchste vorkommende Moldichte $n_{max} = 5{,}1 \cdot 10^{-5}$ einem Druck von etwa gerade einer Atmosphäre; demgegenüber beträgt der Sättigungsdruck des NH_3 bei dieser Temperatur etwa 1,6 Atm. Es sind nun aber zahlreiche Fälle bekannt, in denen unterhalb der kritischen Temperatur mit wachsender Dichte (Druck) die aufgenommene Menge wieder stärker ansteigt, die Isotherme also eine gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung bekommt. Als Beispiel für solche Fälle geben wir vorläufig in Fig. 20 eine Beobachtung von WILLIAMS[3])

[1]) Dieser Zahlenfaktor gilt, wenn die Schichtdicke, in welcher die Adsorptionskräfte wirken, klein gegenüber den Moleküldimensionen ist.

[2]) Unseres Wissens liegt nur eine Beobachtung vor, bei welcher für kleinere adsorbierte Mengen das Umgekehrte beobachtet wurde. (H. ROWE, l. c. S. 17 unter [1]) und [2]), N_2 an Holzkohle.)

[3]) A. M. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. Edinburgh *37*, 161. 1916/17.

über die Aufnahme von SO_2 durch Kohle bei $-10°$ C; bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des SO_2 gerade eine Atmosphäre. (Kritische Temperatur des $SO_2 : t_k = 157°$ C.) Oberhalb der kritischen Temperatur, d. h. für Gase, ist ein solches Verhalten nie beobachtet. Den Grund für das in der Fig. 20 demonstrierte Verhalten sehen wir mit ZSIGMONDY, der mit seinen Schülern diese Erscheinungen besonders im Falle von Gelen als Adsorbentien eingehend untersucht hat, darin, daß bei Annäherung an den Sättigungsdruck des Dampfes in den Kapillarräumen der porösen Körper Kondensation des Dampfes einsetzt, welche nicht durch Adsorptions-

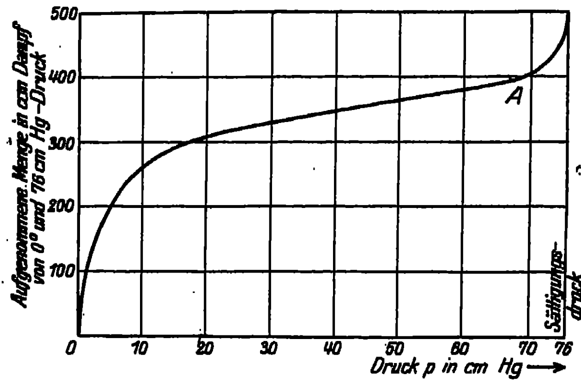


Fig. 20. Sorptionsisotherme für SO_2 an Kohle bei $-10°$ C (WILLIAMS).

kräfte, sondern durch die Kapillarkräfte des in den Kapillaren sich kondensierenden Dampfes hervorgerufen wird. Diese Erscheinungen, welche man zweckmäßig als „*Kapillarkondensation*" bezeichnen kann, sollen in diesem Kapitel nicht in den Bereich der Betrachtungen gezogen, sondern wegen ihrer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Struktur poröser Körper im dritten Abschnitt besonders behandelt werden.

Analoge Schlüsse wie im Falle der ebenen Oberflächen betreffs der Wirkungsweite der Adsorptionskräfte können im Falle poröser Adsorbentien nicht ohne weiteres gemacht werden, da hier die adsorbierende Oberfläche zunächst unbekannt ist. Es liegt indes kein Grund vor, anzunehmen, daß in diesen Fällen die Wirkungsweite größer sei. Die adsorbierende Oberfläche konnten wir nur ganz roh

aus der Temperaturabhängigkeit für kleine adsorbierte Mengen abschätzen, indem wir die Annahme zugrunde legten, daß die Dicke Δ des Adsorptionsraumes etwa einen Molekülradius betrage. Wir fanden so für Kohle die Größenordnung:

$$\Omega = 350 \text{ m}^2 = 3{,}5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g Kohle},$$

für die adsorbierende Oberfläche Ω eines g Adsorbens. Sehen wir diese als richtig an, so können wir versuchen abzuschätzen, ob bei solchen Drucken, wo noch keine Kapillarkondensation unmittelbar erkennbar ist, die adsorbierte Menge noch in einer einfach molekularen Schicht untergebracht werden kann. Die maximal beobachtete Menge beträgt im Falle des NH_3:

$$a^*_{\text{max}} = 7 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} \cong 4 \cdot 10^{21} \text{ Moleküle/g Kohle}$$

(vgl. Fig. 2), so daß die maximal pro cm² adsorbierte Menge wäre:

$$\mathfrak{a}^*_{\text{max}} = \frac{a^*_{\text{max}}}{\Omega} \cong 4 \cdot 10^{21} \,/\, 3{,}5 \cdot 10^6 \cong 1{,}15 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle/cm}^2.$$

Aus dem Molekularvolumen des Ammoniaks (etwa 25 cm³) berechnet sich wie oben unter der Annahme kubischer Moleküle die in einer einfachen Schicht Platz habende Molekülzahl zu etwa $0{,}8 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm², also etwa um 30% kleiner. Bei der Unsicherheit, mit der die adsorbierende Oberfläche bekannt ist, kann nicht geschlossen werden, ob jene maximal beobachtete Menge noch einer einfach molekularen Schicht entspricht.

§ 2. Berücksichtigung der Raumversperrung in der adsorbierten Schicht I.

Nachdem wir mehr qualitativ das Verhalten für größere adsorbierte Mengen diskutiert haben, soll es sich im folgenden um Versuche handeln, die Theorie hierfür zu erweitern. Dabei soll also zunächst von allen Erscheinungen abgesehen werden, bei welchen Kapillaritätswirkungen ins Spiel treten.

Wir stellen uns dabei der Sache nach auf den von Langmuir eingenommenen Standpunkt, nehmen also vor allem an, daß die Wirkungsweite der Adsorptionskräfte klein, d. h. vergleichbar mit den Dimensionen der Moleküle sei. Zunächst wollen wir nur die Tatsache berücksichtigen, daß die Moleküle eine endliche Ausdehnung besitzen

und sich infolgedessen in der Adsorptionsschicht gegenseitig „Raum versperren“, ohne auf die gegenseitigen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen Rücksicht zu nehmen.

Die Berücksichtigung der Raumversperrung kann nun in verschiedener Weise in Angriff genommen werden. Man kann einmal davon ausgehen, daß die Moleküle vornehmlich an bestimmten Stellen der Oberfläche adsorbiert werden. Dann wird die Temperaturbewegung der adsorbierten Moleküle wesentlich darin bestehen, daß sie an diesen Stellen Schwingungen um gewisse Gleichgewichtslagen ausführen, und es wird nur relativ selten vorkommen, daß ein Molekül längs der Oberfläche von einer Stelle an eine andere gelangt. Sind die *Stellen weit genug voneinander entfernt*[1]), so wird die Temperaturbewegung der adsorbierten Moleküle ohne wesentlichen Einfluß auf die Raumversperrung sein. Oder aber man geht von einer gleichmäßigen Verteilung der Adsorptionsenergie über die Oberfläche aus. Dann wird die Temperaturbewegung der Moleküle in der Schicht wesentlich in Schwingungen senkrecht zur Oberfläche und in einer Brownschen Bewegung längs der Oberfläche bestehen, und von wesentlicherem Einfluß auf die Raumversperrung sein. Daß eine solche Brownsche Bewegung der adsorbierten Moleküle besteht, ist durch Versuche von Volmer und Adhikari[2]) über die Diffusion von Benzophenon längs einer Glasoberfläche nachgewiesen. Auf diese Versuche kommen wir weiter unten noch zurück.

Die zweite Annahme gestattet nun eine exakte statistische Behandlung der Raumversperrung nur unter Anwendung von nicht weitreichenden Näherungsverfahren, gerade so, wie das bei der Berücksichtigung der Raumversperrung für die Zustandsgleichung der Gase der Fall ist. Dort ist ja das van der Waalssche Verfahren zur Berücksichtigung der Raumversperrung für größere Dichten nur eine, an sich nicht streng zu begründende, Extrapolation, die erst durch den Erfolg sich als qualitativ gerechtfertigt erweist.

Bei Zugrundelegung der ersten Annahme ist demgegenüber — unter der Voraussetzung, daß die Stellen weit genug voneinander entfernt

[1]) Ist das nicht der Fall, so werden die Betrachtungen nur für kleinere adsorbierte Mengen gelten, wo es selten vorkommt, daß benachbarte Stellen besetzt sind.

[2]) M. Volmer und G. Adhikari, Zs. f. phys. Chem. *119*, 46. 1926.

sind — die statistische Rechnung viel einfacher und läßt sich streng durchführen. Da andererseits beide Annahmen nicht voll der Wirklichkeit entsprechen werden, so wollen wir zunächst derjenigen von ihnen den Vorzug geben, welche die einfachere statistische Behandlung gestattet. Die Behandlung auf Grund der zweiten Annahme soll in einem besonderen Paragraphen (§ 4 dieses Kapitels) besprochen werden.

Die theoretische Ausführung kann bei Zugrundelegung der ersten Annahme nun noch auf verschiedene Weisen in Angriff genommen werden. Wir wollen hier zunächst einen Weg einschlagen, welcher von dem von LANGMUIR in seiner oft zitierten Arbeit[1]) gewählten Wege etwas abweicht, und der insofern weiter als dieser führt, als er sofort die Temperaturabhängigkeit der Adsorption liefert, die bei der LANGMUIRschen Ableitung zunächst unbestimmt bleibt.

Entsprechend den im vorigen Paragraphen diskutierten Umständen gehen wir für die theoretische Ausführung von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Die Wirkungsweite der Adsorptionskräfte ist so gering, daß auf Moleküle, welche weiter als einen Moleküldurchmesser von der Oberfläche entfernt sind, keine in Betracht kommenden Adsorptionskräfte mehr ausgeübt werden.

2. Die Wirkung der Adsorptionskräfte ist in der Nähe bestimmter Stellen der Oberfläche besonders stark; es gibt solche Stellen verschiedener Art, die sich durch die Stärke und den Verlauf der Adsorptionskräfte unterscheiden.

3. Die Zahl der Moleküle, welche sich gleichzeitig im Wirkungsbereich einer Stelle befinden können, ist beschränkt; oder umgekehrt: die Zahl der Stellen, welche gleichzeitig auf ein Molekül wirken können, ist beschränkt.

4. Die gegenseitigen Kräfte zwischen den in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle kommen gegenüber den Adsorptionskräften nicht in Betracht.

Hierzu fügen wir noch einige Bemerkungen an. Zunächst betreffs der Voraussetzung 2. Um diese Voraussetzung rechnerisch in unsere Überlegungen eingehen zu lassen, wollen wir sie so fassen, daß wir für ein bestimmtes Gas als Adsorptiv jeder Stelle ein ganz bestimmtes

[1]) I. LANGMUIR, l. c. S. 4 unter [1]).

Volumen v_i^* und eine bestimmte, in diesem Volumen konstante Adsorptionsenergie φ_i^* (Absolutwert) zuschreiben. Der Index i soll dabei die Art der Stelle kennzeichnen. Das ist also so zu verstehen: Ein Molekül, dessen Mittelpunkt sich in diesem Volumen v_i^* befindet, besitzt dort die potentielle Energie $-\varphi_i^*$. Befindet es sich außerhalb dieses Volumens, so hat es die potentielle Energie Null. Wegen des steilen Abfalls der Adsorptionsenergie wird dieser Ansatz das Wesentliche liefern. Von der Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Orientierung des Moleküls ist dabei abgesehen. Wir betonen, daß wir diese schematischen Ansätze nur machen, um eine einfache Durchführung der statistischen Berechnung des Adsorptionsgleichgewichtes zu ermöglichen. Die Voraussetzung 3 ist ebenfalls als schematisierender Ansatz aufzufassen, um die räumliche Ausdehnung der Moleküle in einfacher Weise in Rechnung setzen zu können. Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß eine Beziehung dieser Art wirklich erfüllt sei in dem Sinne, daß zwischen der Anzahl der Stellen und der Zahl der Moleküle, die von ihnen festgehalten werden können, ganzzahlige Relationen bestehen. So stehen die Anzahlen Mole verschiedener Gase, welche im Maximum von einem cm^2 Oberfläche adsorbiert werden (extrapolierte Sättigungswerte), keineswegs in einfachen ganzzahligen Verhältnissen (sie sind ja auch von der Temperatur abhängig), wie es bei wirklicher Gültigkeit solcher Beziehungen erwartet werden müßte (LANGMUIR). Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir im folgenden jedoch annehmen, daß *im Volumen* v_i^* *einer Stelle* stets *nur ein Molekül* sich befinden kann. Wir bleiben uns dabei bewußt, daß die durch diesen Ansatz in das Resultat eingehenden ganzzahligen Relationen keine Realität beanspruchen.

Schließlich bleiben uns noch einige Bemerkungen betreffs der Voraussetzung 4. Diese dürfte nämlich im allgemeinen nicht ohne weiteres erfüllt sein. Denn wenn, wie z. B. in dem von LANGMUIR untersuchten Fall der Adsorption von Methan an Glimmer, der 0,86ste Teil der Oberfläche mit Molekülen bedeckt ist, so sind die adsorbierten Moleküle einander doch schon recht nahe. Es wird dann einmal darauf ankommen, ob die Adsorptionskräfte, welche die Moleküle an der Oberfläche festhalten, groß sind gegenüber den Kräften, welche die Moleküle in diesen Abständen aufeinander aus-

üben. Weiter werden auch die an der Oberfläche befindlichen Moleküle auf die über ihnen befindlichen einwirken, und es wird also auch darauf ankommen, wie groß diese Kräfte gegenüber den Adsorptionskräften sind und wie stark die Temperaturbewegung ist. Hier wollen wir zunächst annehmen, daß die *gegenseitigen Kräfte neben den Adsorptionskräften vernachlässigt* werden könnten. Betreffend den Einfluß der gegenseitigen Kräfte, für den eine befriedigende Theorie noch nicht existiert[1]) — sie dürfte auch großen Schwierigkeiten begegnen —, werden wir später einige abschätzende Überlegungen anstellen (s. § 5 dieses Kapitels).

Wir führen nun auf Grund dieser Voraussetzungen die statistische Berechnung des Adsorptionsgleichgewichtes durch; und zwar zunächst für den einfachsten Fall, daß *nur eine Art von Stellen* des Volumens v^* und der Adsorptionsenergie φ^* vorhanden sei. Die Verallgemeinerung für mehrere Arten von Stellen ergibt sich dann ohne weiteres.

Wir betrachten ein Gas, bestehend aus N^* gleichartigen Molekülen, im Adsorptionsgleichgewicht bei der Temperatur T. Das Volumen des Gases, bis unmittelbar an die Oberfläche gerechnet, sei V, die Größe der adsorbierenden Oberfläche sei O. Auf dieser Oberfläche seien insgesamt Z^* Stellen vom Volumen v^* und der Adsorptionsenergie φ^* vorhanden, pro cm² der Oberfläche also

$$\mathfrak{z}^* = \frac{Z^*}{O}$$

Stellen. Wir fragen danach, wie sich die N^* Moleküle im Gleichgewicht verteilen. Diese Verteilung sei dadurch charakterisiert, daß wir angeben, wieviel Moleküle N_a^* sich in einem der Volumina v^* der Z^* Stellen befinden, wie wir kurz sagen wollen, „adsorbiert" sind, und wieviel Moleküle N_f^* sich außerhalb dieser Volumina befinden, wie wir kurz sagen wollen, „frei" sind.

Um diese Frage zu beantworten, denken wir uns das im Gleichgewicht befindliche Gas in einer großen Zahl von aufeinanderfolgenden Zeitpunkten betrachtet und fragen danach, wie oft wir *ein bestimmtes herausgegriffenes Molekül* adsorbiert und wie oft wir es

[1]) Die Polanyische Theorie der Adsorption versucht diesen Kräften Rechnung zu tragen. Auch in ihrer neuerdings modifizierten Form bleiben aber gewisse Schwierigkeiten in den Prämissen dieser Theorie bestehen (s. hierüber § 5 dieses Kapitels).

frei finden. Die relative Häufigkeit dieser Fälle ist gegeben durch das MAXWELL-BOLTZMANNsche Prinzip. Dem Molekül steht an den Stellen das Volumen

$$(Z^* - N_a^*)v^*$$

zur Verfügung, da ihm nach unserem Ansatz nur diejenigen Stellen zugänglich sind, welche nicht schon von anderen Molekülen besetzt sind. Insgesamt vorhanden sind Z^* Stellen, besetzt sind N_a^*, also sind noch $Z^* - N_a^*$ Stellen frei mit dem oben angegebenen Gesamtvolumen. Befindet sich ein Molekül im Volumen v^* einer solchen Stelle, so hat es die potentielle Energie $-\varphi^*$. Andererseits steht dem Molekül das Volumen V zur Verfügung, wo es die potentielle Energie Null hat; dabei setzen wir also voraus, daß die gegenseitige Raumversperrung der Moleküle im freien Raum vernachlässigt werden kann; ebenso vernachlässigen wir die dort zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte, sehen also im Außenraum das Gas als ideal an. Schließlich vernachlässigen wir dabei das Volumen der Stellen gegenüber dem Gesamtvolumen des Gases.

Ist nun w_a die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei sehr vielen Beobachtungen das bestimmte Molekül in irgendeinem der Volumina v^* der Stellen adsorbiert angetroffen, und w_f die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es frei angetroffen werde, so gilt nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip *unter Zugrundelegung der klassischen Statistik*:

$$\frac{w_a}{w_f} = \frac{(Z^* - N_a^*)\, v^*\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V}, \tag{115}$$

wo k die BOLTZMANNsche Konstante ist.

Diese Wahrscheinlichkeiten w_a, w_f müssen aber für jedes der N^* Moleküle dieselben sein, da es ja ganz gleichgültig ist, welches der N^* Moleküle wir herausgegriffen haben, und also wird man von den insgesamt vorhandenen N^* Molekülen in einem bestimmten Augenblick

$$N_a^* = w_a N^*$$

adsorbiert und

$$N_f^* = w_f N^*$$

frei finden. Es gilt also auch:

$$\frac{w_a}{w_f} = \frac{N_a^*}{N_f^*} = \frac{(Z^* - N_a^*)\, v^*\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V}, \tag{115a}$$

oder wenn wir nach N_a^* auflösen:

$$N_a^* = \frac{Z^* \frac{N_f^*}{V} v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{1 + \frac{N_f^*}{V} e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}.$$

Nun ist $N_f^*/V = n^*$ die Molekülddichte des Gases im Außenraum. Ferner können wir mit großer Annäherung N_a^* mit der adsorbierten Menge A^* (definiert als Überschußmenge) identifizieren. Dividieren wir beiderseits noch durch die adsorbierende Oberfläche O, so erhalten wir als thermische Adsorptionsgleichung:

$$\mathfrak{a}^* = \frac{\mathfrak{z}^* v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}} \cdot n^*}{1 + v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}} \cdot n^*}, \tag{116}$$

oder wenn wir alle Größen auf ein Mol beziehen:

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{z}\, v\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot n}{1 + v\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot n}. \tag{116a}$$

Dabei ist also $\mathfrak{z} = \mathfrak{z}^*/\mathsf{N}$ und $v = \mathsf{N} v^*$ (N LOSCHMIDTsche Zahl) gesetzt, so daß $\mathfrak{z}^* \cdot v^* = \mathfrak{z} \cdot v$ das Gesamtvolumen der Stellen pro cm^2 der Oberfläche bedeutet.

Eine andere Ableitung, welche unter denselben Voraussetzungen zu einem abweichenden Resultat führt, findet sich in der zitierten Arbeit von JAQUET[1]). Wir wollen hier zeigen, daß dies abweichende Resultat auf einen Überlegungsfehler zurückzuführen ist[2]). Dort wird nämlich (wenn wir die dort angewendete Methode auf unsere Formulierung der Voraussetzungen übertragen) in folgender Weise geschlossen. Man betrachte die Änderung des durch die Molekülzahlen N_a^*, N_f^* charakterisierten Adsorptionsgleichgewichts, welche bei einer Vermehrung der Gesamtzahl N^* aller Moleküle um dN^* statthat. Dieser Vermehrung wird alsdann eine Zunahme der adsorbierten Moleküle um dN_a^* und der freien Moleküle um dN_f^* entsprechen. Für das Verhältnis dieser beiden Zunahmen wird nun dort gesetzt:

$$\frac{dN_a^*}{dN_f^*} = \frac{(Z^* - N_a^*)\, v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V}, \tag{116b}$$

[1]) E. JAQUET, l. c. S. 55 unter [2]).

[2]) Derselbe Überlegungsfehler ist auch in einer von ILJIN gegebenen Ableitung für die thermische Adsorptionsgleichung enthalten, die ebenfalls zu einer der unten angegebenen Gleichung (116d) entsprechenden Form führt. (B. ILJIN, Zs. f. phys. Chem. *107*, 145. 1923.)

woraus sich durch Integration für die thermische Adsorptionsgleichung unter Berücksichtigung der Bedingung, daß für $N_a^* = 0$ auch $N_f^* = 0$ ist, ergeben würde:

$$N_a^* = Z^* \left[1 - e^{-\frac{N_f^*}{V} v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}\right] \tag{116c}$$

oder

$$\alpha = \mathfrak{z} \left[1 - e^{-n v e^{\frac{\varphi}{RT}}}\right]. \tag{116d}$$

Der Ansatz (116b) ist nun aber offenbar unrichtig. Nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip ist vielmehr der in (116b) rechts stehende Ausdruck das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dafür, daß ein bestimmtes der dN^* zugefügten Moleküle in einem bestimmten Augenblicke adsorbiert bzw. frei ist. Mithin werden in einem bestimmten Augenblicke von den zugefügten dN^* Molekülen die Anzahlen δN_a^*, δN_f^* adsorbiert bzw. frei gefunden, die sich verhalten wie:

$$\frac{\delta N_a^*}{\delta N_f^*} = \frac{w_a}{w_f} = \frac{(Z^* - N_a^*)\, v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V}.$$

Diese Zahlen δN_a, δN_f sind nun aber nicht mit den Zunahmen dN_a bzw. dN_f der adsorbierten bzw. freien Moleküle identisch, wie das bei dem Ansatz (116b) angenommen ist. Sie wären es nur dann, wenn bei Hinzufügung von dN^* neuen Molekülen an der Verteilung der schon vorher vorhandenen N^* Moleküle nichts geändert würde. Da diese Änderung aber zunächst nicht bekannt ist, so wird am besten so geschlossen, wie wir das oben ausführten: w_a/w_f ist für alle vorhandenen Moleküle dasselbe, und deshalb gilt nicht (116b), sondern unsere obige Gleichung (115a).

Aus letzterer ergibt sich übrigens an Stelle von (116b) durch Differentiation die Beziehung:

$$\frac{dN_a^*}{dN_f^*} = \frac{(Z^* - N_a^*)\, v^* e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V} \left(1 - \frac{N_a^*}{Z^*}\right).$$

Um ganz sicher zu gehen, daß uns bei der zu (116a) führenden Überlegung nicht ein ähnliches Versehen unterlaufen ist, haben wir jenes Resultat noch in einer anderen Weise abgeleitet, indem wir nicht vom fertigen MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip ausgingen, sondern nach den Vorschriften der Statistik die Wahrscheinlichkeit und damit die Entropie eines durch die Zahlen $N_a^{*\prime}$ und $N_f^{*\prime}$ charakterisierten Zustandes berechneten und dann unter Gültigkeit der Nebenbedingungen konstanter Molekülzahl und konstanter Gesamtenergie den wahrscheinlichsten, durch N_a^*, N_f^* charakterisierten Zustand, d. h. den Zustand größter Entropie bestimmten. Diese etwas längere Rechnung, die hier übergangen sei, führte uns zu genau demselben Resultat (116a) wie die hier mitgeteilte Methode.

Unabhängig von dem in der JAQUETschen Arbeit unterlaufenen Versehen konnten wir aber die dortigen Resultate für das Grenzgesetz kleiner adsorbierter Mengen benutzen; denn die beiden Formeln (116a) und (116d) führen

nicht nur zum selben Grenzgesetz, sondern auch in erster Näherung zur selben Form der Abweichung vom Grenzgesetze, wie man durch Entwicklung beider Ausdrücke für kleine $n v e^{\frac{\varphi}{RT}}$ feststellt.

Nach dieser Gleichung (116a) nimmt wieder in *der Grenze für kleine Dichten* $\mathfrak{a}$ *proportional* mit n zu, denn mit abnehmender Dichte wird der Nenner beliebig nahe gleich 1. Wir haben dann das Grenzgesetz:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{z}\, v\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n,$$

das mit unserem früheren Grenzgesetz (71a) übereinstimmt, wenn wir das pro cm² der Oberfläche vorhandene Volumen $\mathfrak{z} v$ der Stellen mit dem pro cm² Oberfläche vorhandenen Adsorptionsvolumen Δ identifizieren. *Mit zunehmender Dichte* kann das Glied im Nenner neben 1 nicht mehr vernachlässigt werden; die adsorbierte Menge nimmt dann *schwächer als proportional* mit der Dichte zu. Das Dichtegebiet, in welchem diese Abweichungen von der Proportionalität einen bestimmten Betrag erreichen, hängt dabei von der Temperatur ab. Je tiefer die Temperatur ist, bei um so kleineren Dichten werden sich diese Abweichungen bemerkbar machen. *In der Grenze für große Dichten* wird andererseits im Nenner 1 neben $v e^{\frac{\varphi}{RT}} n$ beliebig klein; es strebt also $\mathfrak{a}$ dem Grenzwert $\mathfrak{z}$ zu, wo alle Stellen besetzt sind. Dieser „*Sättigungswert*" wird nach der Formel asymptotisch erreicht; er ergibt sich *temperaturunabhängig*; ein bestimmter Bruchteil des Sättigungswertes wird bei um so kleineren Dichten erreicht, je tiefer die Temperatur ist. [Es ist zu bemerken, daß streng genommen in der Grenze für große Dichten die Formel (116a) nicht mehr anwendbar ist, da bei ihrer Ableitung die in den Stellen befindliche Molekülzahl mit der Überschußmenge identifiziert wurde. Ist die Dichte im Außenraum so groß, daß sie vergleichbar mit der Dichte der Moleküle an der Oberfläche wird, so ist das nicht mehr zulässig. Abgesehen davon, daß dann auch das Gas im Außenraum nicht mehr als ideal angesehen werden kann, dürfte das auch praktisch wohl nie eine Rolle spielen. Denn wenn dieses der Fall ist, wird man eine Adsorption überhaupt nicht mehr feststellen können. Die Feststellbarkeit der adsorbierten Menge beruht ja eben darauf, daß die Dichte der Moleküle in der Nähe der Oberfläche so viel größer ist als die Dichte im Außenraum.]

Versucht man den wirklichen Verlauf der Isothermen durch die Formel (116a) darzustellen, so zeigt sich ihre Unzulänglichkeit in zweierlei Richtungen. Erstens läßt sich bei konstanter Temperatur die Krümmung der Isothermen durch die Formel oft nicht richtig wiedergeben. Zweitens scheint es, daß die (allerdings nicht wirklich beobachteten) Sättigungswerte in den meisten Fällen als temperaturabhängig angenommen werden müssen, während nach (116a) ein temperaturunabhängiger Sättigungswert existieren sollte. Diese Unzulänglichkeiten können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Erstens auf die Zugrundelegung unserer ersten Grundannahme überhaupt. Diesen Punkt stellen wir hier außer Diskussion, da wir die zweite Grundannahme noch besonders besprechen werden. Zweitens auf die Annahme der Existenz von nur einer Sorte von Stellen bzw. auf die Annahme, daß in jeder Stelle nur ein Molekül Platz habe. Und schließlich auf die Vernachlässigung der gegenseitigen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen. Dem zweiten Punkt kann leicht dadurch Rechnung getragen werden, daß man die oben ausgeführten Überlegungen verallgemeinert. Wir wollen hier nur die *Verallgemeinerung für den Fall mehrerer Sorten von Stellen* vornehmen und die Annahme, daß in jeder Stelle nur ein Molekül Platz habe, beibehalten.

Sind durch die Indizes $1, \ldots i, \ldots s$ bezeichnete Sorten von Stellen in den Anzahlen $\mathfrak{z}_1, \ldots \mathfrak{z}_i, \ldots \mathfrak{z}_s$ pro cm² Oberfläche mit den entsprechenden Volumina $v_1, \ldots v_i, \ldots v_s$ und den Energien $\varphi_1, \ldots \varphi_i, \ldots \varphi_s$ vorhanden (wir beziehen alle diese Größen hier gleich auf ein Mol), so liefert die gleiche Überlegung wie oben für die thermische Adsorptionsgleichung an Stelle von (116a) das Resultat:

$$a = n \sum_{i=1}^{s} \frac{\mathfrak{z}_i v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}}}{1 + v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}} \cdot n}. \tag{117}$$

Wir wollen zur Abkürzung die mit den „Gewichten" $e^{\frac{\varphi_i}{RT}}$ versehenen Volumina v_i mit ω_i bezeichnen:

$$\omega_i = v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}},$$

und die Stellen so numerieren, daß sie nach fallenden Werten der ω_i geordnet sind[1]). Dann können wir schreiben:

$$a = n \sum_{i=1}^{s} \frac{\mathfrak{z}_i \omega_i}{1 + \omega_i n} \quad (\omega_{i+1} < \omega_i). \qquad (117\,\text{a})$$

Mit abnehmender Dichte werden dann zuerst die letzten Glieder der Summe durch $\mathfrak{z}_i \omega_i$ ersetzt werden können, dann immer mehr die weiter vorn stehenden, bis schließlich auch für das erste Glied mit dem größten ω_i einfach $\mathfrak{z}_1 \omega_1$ gesetzt werden kann. Dann gilt wieder Proportionalität mit der Dichte.

Es ist hier der Ort, darauf hinzuweisen, daß eine Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Dichte, wie sie durch (117 a) dargestellt wird, in einem gewissen Dichtebereich die Ungültigkeit des Grenzgesetzes, welches in der Grenze für sehr kleine Dichten Proportionalität zwischen a und n fordert, vortäuschen kann. Dann nämlich, wenn es eine (oder einige) Sorten von Stellen mit einer Adsorptionsenergie gibt, die gegenüber den Energien der übrigen Stellen besonders groß ist. Dann wird schon bei sehr kleiner Dichte zunächst diese Sorte von Stellen nahe vollständig besetzt; mit wachsender Dichte tragen dann nur die anderen Sorten noch wesentlich zur Zunahme der adsorbierten Menge bei. Es wird dann also, wenn man mit der Beobachtung nicht in das Gebiet so geringer Dichte gelangt, wo auch für die größte Adsorptionsenergie schon $\omega_i n$ klein gegen 1 geworden ist, so aussehen, als ob das Grenzgesetz nicht erfüllt wäre.

Analytisch kann dies folgendermaßen ausgedrückt werden: Nehmen wir der Einfachheit halber an, es gäbe nur zwei Sorten von Stellen. Für diese sei $\omega_2 \ll \omega_1$. Dann wird aus (117 a):

$$a = n \frac{\omega_1 \mathfrak{z}_1}{1 + \omega_1 n} + n \frac{\omega_2 \mathfrak{z}_2}{1 + \omega_2 n},$$

oder

$$\frac{a}{n} = \frac{\omega_1 \mathfrak{z}_1}{1 + \omega_1 n} + \frac{\omega_2 \mathfrak{z}_2}{1 + \omega_2 n}. \qquad (118)$$

[1]) Diese Ordnung braucht wegen der Faktoren v_i nicht mit der Ordnung nach fallenden φ_i-Werten übereinzustimmen; die Reihenfolge kann sich mit der Temperatur ändern. Doch ist das hier unwesentlich.

Befindet man sich in einem Dichtegebiet, wo $\omega_2 n \ll 1$, aber $\omega_2 n \gg 1$ ist, so kann man dafür näherungsweise setzen:

$$\frac{\mathfrak{a}}{n} = \frac{\mathfrak{z}_1}{n} + \omega_2 \mathfrak{z}_2 . \tag{118a}$$

In diesem Dichtegebiet sieht es also so aus, als ob das Verhältnis $\mathfrak{a}/n$ mit abnehmendem n nicht gegen einen endlichen Grenzwert, sondern gegen ∞ ginge, d. h. als ob die Isotherme mit unendlicher Tangente in den Nullpunkt einmünden würde. Ist ω_1 besonders groß, so kann dies Gebiet schon bei sehr kleinen Dichten liegen. Dies Verhalten ist dann aber nur scheinbar. Würde man zu noch kleineren Dichten übergehen, so würde schließlich das erste Glied in (118a) nicht mehr durch $\mathfrak{z}_1/n$ ersetzt werden können, sondern ebenfalls einem konstanten Wert, nämlich $\omega_1 \mathfrak{z}_1$ zustreben.

Diese Tatsache macht Magnus[1]) dafür verantwortlich, daß er bei seinen Versuchen über die Adsorption von NH_3 und CO_2 an Kohle für kleine Dichten keine Proportionalität zwischen $\mathfrak{a}$ und n gefunden hat. Diese war um so weniger erfüllt, und es wurde ein um so stärkeres Ansteigen der adsorbierten Menge mit der Dichte beobachtet, je höher die Temperatur war, bei welcher die Kohle vor dem Versuch „entgast“ worden war. Man könnte erwarten, daß mit steigender Entgasungstemperatur die Stellen mit den größten Adsorptionsenergien, welche mit Verunreinigungen besetzt sind, immer weitgehender von diesen befreit werden, so daß ihr Einfluß mit steigender Entgasungstemperatur immer mehr hervortreten muß. Außer diesem Einfluß der Entgasungstemperatur kann man mit Magnus noch annehmen, daß durch die Erhitzung und eine damit der verbundenen Zersetzung chemischer Verbindungen, welche an der Oberfläche der Kohle sich befinden, die Oberfläche aufgerauht wird. Die Rauhigkeiten oder „Löcher“ der Oberfläche, welche so entstehen, dürften von molekularen Dimensionen sein; es läßt sich auch leicht einsehen, daß man für solche Löcher von molekularen Dimensionen eine größere Adsorptionsenergie als für eine ebene Oberfläche erwarten kann.

Daß sich die verschiedenen Stellen der Oberfläche energetisch verschieden verhalten, stimmt auch mit den Beobachtungen überein,

---

[1]) A. Magnus und L. Cahn, Zs. f. anorg. Chem. *155*, 205. 1926. A. Magnus, Zs. f. anorg. Chem. *155*, 220. 1926.

welche eine starke Abnahme der differentiellen Adsorptionswärme nach Aufnahme der ersten adsorbierten Mengen ergaben (s. Tabelle 1, S. 34). Das steht ganz im Einklang mit der Vorstellung, daß zuerst die Stellen größter Adsorptionsenergie besetzt werden.

Für *große Dichten* strebt andererseits auch (117a) einem temperaturunabhängigen Sättigungswert zu. Ist nänlich $\omega_i n$ auch für das kleinste ω_i groß gegen 1 geworden, dann kann man setzen:

$$a = \sum_{i=1}^{s} \mathfrak{z}_i \,.$$

Es sind dann alle Stellen aller Sorten besetzt. Sind die Energien an den verschiedenen Stellen verschieden, dann kann es aber so aussehen, als ob ein von der Temperatur abhängiger Sättigungswert existierte. Für eine tiefere Temperatur kann z. B. auch das kleinste $\omega_i n$ groß gegen 1 sein, während für höhere Temperaturen bei derselben Dichte dieses $\omega_i n$ neben den anderen kaum noch eine Rolle spielt.

Infolge der großen (ja unbegrenzten) Zahl der in der Formel (117a) enthaltenen Konstanten kann diese Formel wohl allen Fällen angepaßt werden. Dennoch werden die bei der Ableitung der Formel zugrunde gelegten Voraussetzungen für größere adsorbierte Mengen den Tatsachen nicht gerecht werden. Denn bei der Ableitung wurde vorausgesetzt, daß die Kräfte zwischen den in der Nähe der Oberfläche befindlichen Molekülen neben den Adsorptionskräften nicht in Betracht kommen. Wir meinen, daß Langmuir in der Vernachlässigung dieser Kräfte zu weit geht; eine von ihm angestellte Überlegung, aus welcher er schließt, daß im allgemeinen die Kräfte, welche die Adsorption bedingen, sehr groß gegenüber den Kohäsionskräften der Flüssigkeiten sind, halten wir nämlich, wie wir nachher (s. den folgenden Paragraphen) bei Besprechung der Langmuirschen Darstellung begründen werden, nicht für richtig. Daß der Unterschied zwischen diesen Kräften nicht so erheblich ist, erkennen wir aus einem Vergleich der Größenordnung der Adsorptionsenergien mit der Größenordnung der Verdampfungswärmen. Letztere sind wohl kleiner, aber ihre Größenordnung stimmt mit der der Adsorptionsenergien ziemlich überein, wie die folgende Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

Gas	Adsorptionsenergie an Kohle[1]) cal/Mol	Verdampfungswärme[2]) cal/Mol (rund)
He	615	24
N_2	3230	1400
A	3590	1500
CO	4080	1400
CO_2	5560	3000
H_2O	12400	10000

Es ist dies auch nicht anders zu erwarten, da es ihrer Natur nach dieselben Kräfte sind, welche die Adsorption und die Kondensation bedingen.

Ehe wir darauf eingehen, den Einfluß der gegenseitigen Kräfte zu diskutieren, wollen wir indes die LANGMUIRsche Darstellung besprechen. Außerdem haben wir vorher noch die Diskussion der Raumversperrung unter Zugrundelegung der zweiten Grundannahme vorzunehmen.

§ 3. Diskussion der LANGMUIRschen Darstellung.

LANGMUIR[3]) geht in seiner bekannten Theorie der Adsorption von ganz entsprechenden Voraussetzungen aus, wie wir sie im vorigen Paragraphen entwickelt haben. Er benutzt dabei zur Ableitung der thermischen Adsorptionsgleichung nicht jenen allgemeinen Satz der Statistik, von dem wir Gebrauch machten, sondern stellt für den vorliegenden Fall spezialisierte Überlegungen an. Diese Überlegungen führen zu derselben Form der Adsorptionsisotherme wie wir sie erhielten. In ihnen geht an Stelle des Volumens v und der Energie φ der Stellen, wie wir sie einführten, eine Größe ein, welche die „mittlere Verweilzeit" (oder „Lebensdauer") der auf eine freie Oberfläche auftreffenden Moleküle im adsorbierten Zustand darstellt. Die Temperaturabhängigkeit dieser mittleren Verweilzeit

[1]) Nach Tabelle 3, S. 66.

[2]) Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 1475 ff. Da es uns nur auf die Größenordnung ankommt, brauchen wir uns um die relativ geringfügige Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme hier nicht zu kümmern.

[3]) I. LANGMUIR, l. c. S. 4 unter [1]).

bleibt bei der LANGMUIRschen Ableitung zunächst unbestimmt. Sie läßt sich letzten Endes eben nur auf Grund jenes allgemeinen Satzes der Statistik ableiten.

Wir wollen die LANGMUIRsche Darstellung hier nur für den einfachsten Fall reproduzieren: Eine Sorte von Stellen („elementary spaces"); an jeder Stelle soll sich zur gleichen Zeit stets nur ein Molekül befinden können. Die Verallgemeinerung für mehrere Sorten von Stellen ergibt sich dann ohne weiteres und bietet nichts Neues. Die Anzahl der Stellen pro cm² Oberfläche bezeichnen wir wieder mit $\mathfrak{z}^*$.

LANGMUIR geht aus von der Betrachtung irgendeines Augenblicks t von der Dauer dt des Adsorptionsvorganges; dieser wird dadurch charakterisiert sein, daß eine gewisse Anzahl der in der Zeit dt auf ein cm² der Oberfläche auftreffenden Moleküle adsorbiert werden („condense" nach LANGMUIR) und eine gewisse, davon verschiedene Anzahl pro cm² Oberfläche „frei werden" („evaporate" nach LANGMUIR). Soll Gleichgewicht herrschen, so muß für alle Zeiten die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeit dt adsorbiert werden, gleich der Anzahl der Moleküle sein, welche in dieser Zeit frei werden.

Betrachten wir zunächst die Anzahl der in der Zeit dt auf ein cm² der Oberfläche *auftreffenden Moleküle*. Diese kann auf Grund der kinetischen Gastheorie berechnet werden, wenn die Dichte und Temperatur des Gases von bekanntem Molekulargewicht gegeben sind. Die kinetische Gastheorie liefert für die in der Sekunde auftreffende Anzahl, die wir μ^* nennen wollen:

$$\mu^* = n^* \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}, \qquad (119)$$

wo n^* die Anzahl Moleküle pro cm³, m^* die Masse eines Moleküls, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. ($m^* = M/\mathsf{N}$; M Molekulargewicht; N LOSCHMIDTsche Zahl.) Von einer Ableitung dieser Formel [die sich z. B. bei LANGMUIR findet[1])] sehen wir hier ab. Wir wollen sie nur kurz verständlich machen. Es ist der Ausdruck unter der Wurzel der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle proportional, da die mittlere kinetische Energie $\frac{m^* v^2}{2}$ eines Moleküls dem kT proportional ist. Die Anzahl

[1]) I. LANGMUIR, Phys. Rev. *2*, 331. 1913.

der pro cm² und sec auftreffenden Moleküle ist dann der Dichte und der mittleren Geschwindigkeit proportional. Der Zahlenfaktor $1/\sqrt{2\pi}$ ergibt sich aus der Berücksichtigung der verschiedenen Richtungen, in denen die Moleküle auftreffen und aus der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung.

In der Zeit dt treffen also auf 1 cm²

$$\mu^* dt$$

Moleküle. Von diesen Molekülen wird ein gewisser Bruchteil eine gewisse Zeit auf der Oberfläche haften bleiben („adsorbiert werden"), der übrige die Oberfläche sofort wieder verlassen („reflektiert werden"). Dabei wird ein Haftenbleiben nur dann stattfinden können (aber nicht stattfinden *müssen*), wenn das Molekül eine freie Stelle der Oberfläche trifft, wo Anziehungskräfte wirksam sind. Trifft das Molekül auf einen Ort der Oberfläche, wo keine Kräfte wirken, oder auf eine Stelle, die schon von einem Molekül besetzt ist, so wird es, ohne zu verweilen, reflektiert werden (letzteres setzt also voraus, daß die Kräfte zwischen den Molekülen neben den Adsorptionskräften nicht in Betracht kommen).

Würde keines der Moleküle auf eine schon besetzte Stelle treffen, d. h. wäre die Oberfläche frei von Molekülen, dann sei der Bruchteil der auftreffenden Moleküle, welcher haften bleiben würde, durch

$$\alpha \mu^* dt,$$

und der Bruchteil, welcher reflektiert würde, also durch

$$(1 - \alpha) \mu^* dt$$

gegeben. Sind nun $\mathfrak{n}^*(t)$ der Stellen im Moment t schon besetzt, dann werden nicht $\alpha \mu^* dt$ Moleküle haften bleiben, sondern nur

$$\alpha \mu^* \left[\frac{\mathfrak{z}^* - \mathfrak{n}^*(t)}{\mathfrak{z}^*}\right] dt, \qquad (120)$$

da gegenüber der vollkommen freien Oberfläche die Möglichkeit des Haftenbleibens im Verhältnis der freien Stellen zur Anzahl aller vorhandenen Stellen vermindert ist. Der Ausdruck (120) stellt also die Zunahme der pro cm² Oberfläche adsorbierten Menge dar, welcher in der Zeit dt infolge des Auftreffens der Moleküle statthat.

Betrachten wir nun andererseits die Anzahl Moleküle, welche in der Zeit dt pro cm² frei werden. Diese Zahl wird, wenn keine Kräfte

zwischen den adsorbierten Molekülen wirken, der Anzahl $\mathfrak{n}^*(t)$ der im Augenblick t auf dem cm² adsorbierten Moleküle proportional sein. Wir können also für diese Zahl setzen:

$$\beta \mathfrak{n}^*(t)\, dt. \tag{121}$$

Hierin bedeutet, wie leicht ersichtlich, $1/\beta$ die Zeit, die im Mittel ein adsorbiertes Molekül adsorbiert bleibt: Die *„mittlere Lebensdauer τ eines adsorbierten Moleküls im adsorbierten Zustand"*.

Würden nämlich überhaupt keine Moleküle auf die Oberfläche auftreffen, dann würde die Zahl der adsorbierten Moleküle dauernd abnehmen, und es würde in einem Augenblick t für die im Zeitelement dt erfolgende Änderung der Zahl der adsorbierten Moleküle gelten:

$$d\mathfrak{n}^*(t) = -\beta \mathfrak{n}^*(t)\, dt,$$

oder integriert:

$$\log \mathfrak{n}^*(t) = -\beta t + \text{const.}$$

Sei zur Zeit $t = 0$ die Anzahl adsorbierter Moleküle $\mathfrak{n}_0^*$, so bestimmt sich die Integrationskonstante zu $\log \mathfrak{n}_0^*$, und es wird:

$$\mathfrak{n}^*(t) = \mathfrak{n}_0^*\, e^{-\beta t}.$$

Die Zahl der adsorbierten Moleküle würde also exponentiell mit der Zeit abnehmen.

In der Zeit dt ändert sich hiernach $\mathfrak{n}^*(t)$ um:

$$d\mathfrak{n}^*(t) = -\beta \mathfrak{n}_0^*\, e^{-\beta t}\, dt.$$

Die Anzahl $-d\mathfrak{n}^*(t)$ Moleküle hat gerade die Zeit t im adsorbierten Zustand verweilt („gelebt"). Die mittlere Lebensdauer τ eines adsorbierten Moleküls im adsorbierten Zustand ergibt sich also zu:

$$\tau = -\frac{1}{\mathfrak{n}_0^*}\int_{\mathfrak{n}_0^*}^{0} t \cdot d\mathfrak{n}^*(t)$$

oder

$$\tau = \int_{t=0}^{\infty} \beta\, e^{-\beta t} \cdot t \cdot dt.$$

Partielle Integration ergibt:

$$\tau = \int_{t=0}^{\infty} \beta\, e^{-\beta t}\, t\, dt = \left[-e^{-\beta t} \cdot t\right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\beta t}\, dt$$

$$= \left[-\frac{1}{\beta}\, e^{-\beta t}\right]_0^{\infty} = \frac{1}{\beta}.$$

Also ist in der Tat die mittlere Lebensdauer eines adsorbierten Moleküls im adsorbierten Zustand:

$$\tau = \frac{1}{\beta}. \tag{122}$$

Soll *Gleichgewicht* herrschen, so muß zu jeder Zeit t die Anzahl der Moleküle, welche adsorbiert werden, gleich sein der Anzahl Moleküle, welche frei werden, und also muß dann für jede Zeit t nach (120) und (121) gelten:

$$\alpha\,\mu^* \left[\frac{\mathfrak{z}^* - \mathfrak{n}^*(t)}{\mathfrak{z}^*}\right] = \beta\,\mathfrak{n}^*(t).$$

Hieraus bestimmt sich die zeitlich konstante Zahl der Moleküle, welche im Gleichgewicht adsorbiert ist und die wir nun einfach $\mathfrak{n}^*$ nennen wollen, zu:

$$\mathfrak{n}^* = \frac{\mathfrak{z}^*\,\alpha\,\mu^*}{\mathfrak{z}^*\,\beta + \alpha\,\mu^*} \tag{123}$$

oder:

$$\mathfrak{n}^* = \frac{\frac{\alpha}{\beta}\,\mu^*}{1 + \frac{\alpha}{\mathfrak{z}^*\,\beta}\,\mu^*}.$$

Für den Gleichgewichtszustand spielen also die Größen α und β einzeln keine Rolle, sondern nur ihr Verhältnis α/β. Für die Größe α/β wollen wir die abkürzende Bezeichnung γ einführen und also schreiben:

$$\mathfrak{n}^* = \frac{\gamma\,\mu^*}{1 + \frac{\gamma}{\mathfrak{z}^*}\,\mu^*}. \tag{123a}$$

Die Größe γ hat eine einfache Bedeutung. Sie ist die Zeit, die im Mittel ein auf die freie Oberfläche *auftreffendes* Molekül adsorbiert bleibt: „*Die mittlere Lebensdauer eines auf die freie Oberfläche auftreffenden Moleküls im adsorbierten Zustand*".

Von μ^* pro sec und cm² auf die freie Oberfläche auftreffenden Molekülen werden nämlich $\alpha\,\mu^*$ adsorbiert. Diese $\alpha\,\mu^*$ Moleküle bleiben im Mittel die Zeit $\tau = 1/\beta$ adsorbiert, da τ die mittlere Lebensdauer eines adsorbierten Moleküls im adsorbierten Zustande ist. Andererseits werden von den μ^* auftreffenden Molekülen $(1-\alpha)\,\mu^*$ reflektiert, d. h. sie bleiben die Zeit Null adsorbiert. Also ist die Zeit γ, die im Mittel ein auf die freie Oberfläche auftreffendes Molekül adsorbiert bleibt:

$$\gamma = \frac{\alpha\,\mu^*\,\tau + (1-\alpha)\,\mu^* \cdot 0}{\mu^*} = \alpha\,\tau = \frac{\alpha}{\beta}. \tag{124}$$

Die Größe γ wird bei gleicher Natur der Stellen der Anzahl Stellen pro cm² Oberfläche proportional sein. Für *eine* Stelle ist daher (bei

einer bestimmten Temperatur) das Verhältnis $\gamma/\mathfrak{z}^*$ charakteristisch. Wir wollen es mit σ^* bezeichnen:

$$\sigma^* = \frac{\gamma}{\mathfrak{z}^*}. \tag{125}$$

Da γ eine Zeit ist und $\mathfrak{z}^*$ eine reziproke Fläche (Anzahl Stellen pro cm^2), so wird σ^* in $sec \cdot cm^2$ gemessen.

Führen wir diese Größe σ^* in (123a) ein, so wird aus (123a):

$$\mathfrak{n}^* = \frac{\mathfrak{z}^* \sigma^* \mu^*}{1 + \sigma^* \mu^*}. \tag{126}$$

Identifizieren wir nun noch die Anzahl $\mathfrak{n}^*$ mit der adsorbierten Menge $\mathfrak{a}^*$ und gehen zu Größen über, die sich nicht auf ein Molekül, sondern auf ein Mol beziehen, so wird aus (126):

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{z}\, \sigma \mu}{1 + \sigma \mu}. \tag{127}$$

Dabei ist

$$\sigma = \sigma^* \mathsf{N}; \quad \mathfrak{z} = \mathfrak{z}^*/\mathsf{N} \quad \text{und} \quad \mu = \mu^*/\mathsf{N}$$

gesetzt: Es bedeutet also $\mathfrak{z}$ die Anzahl Mole, welche im Maximum auf ein cm^2 in den Stellen Platz haben, ferner μ die Anzahl Mole, welche pro sec auf ein cm^2 auftreffen, also nach (119):

$$\mu = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \tag{127a}$$

Setzen wir dies noch in (127) ein, so erhalten wir schließlich:

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{z} \cdot \sigma \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot n}{1 + \sigma \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot n}. \tag{128}$$

Vergleichen wir dieses Langmuirsche Resultat (128) mit dem von uns erhaltenen (116a), so sehen wir, daß für konstante Temperatur die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Moldichte in beiden Fällen von derselben Form ist. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur wird indes durch die hier wiedergegebene Langmuirsche Ableitung nicht gegeben, da die Abhängigkeit der Größe σ von der Temperatur unbestimmt bleibt. Man wird zunächst nur sagen können, daß die Zeit γ, die im Mittel ein auftreffendes

Molekül adsorbiert bleibt (und damit auch σ), um so größer sein wird, je größer die Kräfte sind, welche die adsorbierten Moleküle festhalten, je größer der Bereich ist, in dem diese Kräfte wirken, und je tiefer die Temperatur ist. In der Tat, identifizieren wir das LANGMUIRsche Resultat mit dem unsrigen, so erhalten wir die Beziehung[1]):

$$\sigma \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = v\, e^{\frac{\varphi}{RT}}$$

oder

$$\sigma = v\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}. \qquad (129)$$

In anderer Richtung liefert jedoch die LANGMUIRsche Ableitung mehr als die unsrige. Sie vermag nämlich nicht nur über das Adsorptionsgleichgewicht, sondern auch über den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsvorganges etwas auszusagen.

Zu einer beliebigen Zeit t des Adsorptionsvorganges stellt nämlich (120) die im Zeitelement dt erfolgte Zunahme der pro cm² adsorbierten Menge dar, welche infolge des Auftreffens der Moleküle statthat. Andererseits gibt (121) die Abnahme der pro cm² adsorbierten Menge an, welche in der Zeit dt durch das Freiwerden der Moleküle hervorgerufen wird. Die totale Änderung $d\mathfrak{n}^*(t)$ der adsorbierten Menge in der Zeit dt ist also die Differenz dieser beiden Ausdrücke; mithin gilt:

$$d\,\mathfrak{n}^*(t) = \left[\alpha\mu^* \cdot \frac{\mathfrak{z}^* - \mathfrak{n}^*(t)}{\mathfrak{z}^*} - \beta\,\mathfrak{n}^*(t)\right] d\,t$$

oder

$$\frac{d\,\mathfrak{n}^*(t)}{d\,t} = \alpha\mu^* - \left(\frac{\alpha\mu^*}{\mathfrak{z}^*} + \beta\right)\mathfrak{n}^*(t). \qquad (130)$$

Ist die Zahl der pro sec und cm² auftreffenden Moleküle bekannt, so kann aus dieser *Differentialgleichung* $\mathfrak{n}^*(t)$ als Funktion der Zeit, d. h. der zeitliche Verlauf des Adsorptionsvorganges bestimmt werden. Für diesen ist dann nicht nur das Verhältnis α/β maßgebend, sondern es sind dies die beiden Größen α und β einzeln. Die praktische Anwendbarkeit dieser Differential-

[1]) Vgl. hiermit auch D. C. HENRY, Phil. Mag. *44*, 689. 1922. — Die dort am Schluß der Arbeit auf Grund der GIBBSschen Gleichung versuchte Begründung der Formel $\mathfrak{a} = b n^{\alpha}$ für die Adsorptionsisotherme steht mit dem im ersten Teil der Arbeit erhaltenen Resultat, nach welchem für genügend kleine Dichte $\mathfrak{a}$ proportional n wird, im Widerspruch. Es rührt das daher, daß HENRY die Änderung $\Delta\sigma$ der Grenzflächenspannung mit der adsorbierten Menge zwar der adsorbierten Menge proportional setzt, ohne aber zu berücksichtigen, daß diese Änderung auf Grund der Statistik für kleine adsorbierte Mengen durch $-\Delta\sigma = \mathfrak{a}RT$ gegeben ist. Die Berücksichtigung dieser Tatsache liefert gerade für kleine adsorbierte Mengen für den Exponenten α den Wert 1.

gleichung wird nun durch die folgenden Umstände fraglich gemacht. Einmal wird durch den Adsorptionsvorgang selber die Anzahl μ^* der auftreffenden Moleküle eine zeitliche Änderung erfahren, die z. B. bei porösen Körpern als Adsorbentien in unkontrollierbarer Weise von der Möglichkeit der Zudiffusion des Gases abhängt. Andererseits treten während des Adsorptionsvorganges Temperaturänderungen auf, da die Adsorption mit einer Wärmeentwicklung vor sich geht. Infolgedessen sind die Größen α, β, μ^* zeitlich nicht konstant, sondern unbekannte Funktionen der Zeit. Diese Temperaturänderungen werden übrigens auch Strömungen im Gase hervorrufen, und damit die zeitliche Abhängigkeit der Größe μ^* in unkontrollierbarer Weise beeinflussen.

Kann man den Verlauf der Adsorptionsisothermen durch die Form (128) darstellen, so hat man die Möglichkeit, die beiden Größen $\mathfrak{z}$ und σ (und damit auch γ) aus den Beobachtungen abzuleiten, d. h. auf die Anzahl der Stellen und auf die mittlere Lebensdauer der auf die freie Oberfläche auftreffenden Moleküle im adsorbierten Zustande zu schließen. In dieser Weise ist LANGMUIR vorgegangen und erhielt so beispielsweise die in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellten Resultate für die Adsorption verschiedener Gase an Glimmer bei den Temperaturen $T = 90°$ bzw. $T = 155°$. Die erste Spalte der Tabelle gibt das Gas an; die zweite die erhaltenen Werte für $\mathfrak{z}^*$ und die dritte Spalte die mittlere Verweilzeit $\gamma = \sigma^* \mathfrak{z}^* = \sigma \mathfrak{z}$ der auftreffenden Moleküle im adsorbierten Zustand[1]) (für $T = 90°$); Spalte 4 und 5 geben die entsprechenden Größen für 155°. Die Ziffern I, II, III entsprechen verschiedenen Versuchsreihen. Für CH_4 finden sich in der dritten Versuchsreihe bei 90° zwei Werte $\mathfrak{z}_1^*$, $\mathfrak{z}_2^*$ bzw. γ_1, γ_2. Bei dieser konnte nämlich der Verlauf der Adsorptionsisotherme nicht durch die Form (128) dargestellt werden, sondern es erwies sich als notwendig, zwei Arten von Stellen mit den Anzahlen $\mathfrak{z}_1^*$ und $\mathfrak{z}_2^*$ pro cm² und verschiedenen γ_1, γ_2 anzunehmen [entsprechend unserer Formel (117)], wobei γ_1 bzw. γ_2 die mittleren Lebensdauern der auftreffenden Moleküle im adsorbierten Zustande an den Stellen der Sorte 1 bzw. 2 sind.

---

[1]) Bei LANGMUIR (l. c. S. 4 unter [1]), Tabellen XVIII und IX S. 1390) findet sich ebenfalls $\mathfrak{z}^*$ (dort mit N_0 bezeichnet), aber an Stelle von γ die Größe $\sigma = \gamma/\mathfrak{z}$ angegeben. Die Größe σ ist nicht, wie bei LANGMUIR angegeben, in sec, sondern in sec·cm² zu messen (s. oben S. 171). Aus den von LANGMUIR angegebenen Werten für σ berechnet sich: $\gamma = \sigma \mathfrak{z} = \frac{\sigma \mathfrak{z}^*}{\mathsf{N}}$ (N LOSCHMIDTsche Zahl).

Tabelle 9.

Gas	$T = 90°$ $\mathfrak{z}^*$ Moleküle / cm²	$T = 90°$ γ sec	$T = 155°$ $\mathfrak{z}^*$ Moleküle / cm²	$T = 155°$ γ sec
N_2	I 0,142 · 10^{15}	2,27 · 10^{-5}	0,052 · 10^{15}	0,22 · 10^{-5}
	II 0,170 „	4,98 „		
CH_4	I 0,426 „	6,48 „	0,109 „	0,18 „
	II 0,540 „	12,90 „		
	III { $\mathfrak{z}_1^* =$ 0,365 „	$\gamma_1 =$ 9,88 „		
	III { $\mathfrak{z}_2^* =$ 0,155 „	$\gamma_2 =$ 3,99 „		
CO	0,252 „	30,8 „	0,088 „	0,15 „
Ar	0,131 „	1,90 „	0,049 „	0,35 „
O_2	0,088 „	1,41 „	0,021 „	0,24 „
CO_2	—	—	I 0,284 „	6,27 „
			II 0,250 „	6,60 „

Betrachten wir zunächst die von LANGMUIR erhaltenen Werte für $\mathfrak{z}^*$, welche die extrapolierten *Sättigungswerte* der adsorbierten Mengen darstellen. Diese ergeben sich einmal *bei ein und demselben Gas temperaturabhängig*, während nach (128) ein temperatur*un*abhängiger Sättigungswert existieren sollte. Sie *stimmen* ferner *für verschiedene Gase* bei ein und derselben Temperatur *nicht überein*; auch lassen sich keine ganzzahligen Relationen zwischen ihnen feststellen. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß die Einteilung der Oberfläche in besondere diskrete Stellen, welchen diskrete Energiewerte zukommen, und in denen jeweils nur eine bestimmte Zahl von Molekülen Platz hat, keine Annahme ist, die aus dem Experiment abgeleitet werden kann. Wir haben auch im vorigen Paragraphen schon betont, daß wir Prämissen dieser Art hier nur deshalb übernommen haben, weil sie die einfachste Durchführung der statistischen Rechnungen gestatten. Wir halten es daher auch für richtiger, die hier in Betracht kommenden Adsorptionskräfte nicht als „chemische Kräfte“ zu bezeichnen. Dieses hätte unserer Ansicht nach nur dann eine Berechtigung, wenn zwischen den Anzahlen der von verschiedenen Gasen besetzbaren Stellen einfache ganzzahlige Relationen sich finden ließen oder uns sonst chemische Verbindungen des Adsorbens mit dem Adsorptiv bekannt wären. Andererseits müssen wir bemerken, daß wir bei unseren Rechnungen stets die klassische Statistik zugrunde gelegt haben. Dies kam darin zum Ausdruck, daß wir für

die Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nur auf die potentielle, nicht aber auf die kinetische Energie Rücksicht genommen haben und von quantentheoretischen Überlegungen nicht die Rede war. Letztere würden an Stelle der Volumina der Stellen, wie wir sie einführten, temperaturabhängige Größen ergeben, welche durch die Eigenschaften der in Betracht kommenden Atome und das Wirkungsquantum bestimmt wären. Der Grund, weshalb wir uns auf den Boden der klassischen Statistik stellten, ist vor allem der, daß wir über etwaige Quantenbedingungen beim Adsorptionsvorgang nicht gut etwas aussagen können. Es soll damit nicht gesagt sein, daß sie in Wirklichkeit keine Rolle spielen. Wesentlich bestimmend dürften sie indessen erst dann werden, wenn wirkliche chemische Reaktionen an der Oberfläche eintreten.

Diskutieren wir nun noch die von LANGMUIR erhaltenen Werte für die Zeiten γ, welche im Mittel ein auf die freie Oberfläche auftreffendes Molekül adsorbiert bleibt[1]). Sie sind bei 90° etwa von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} sec, bei 155° jeweils bedeutend kleiner. Von HOLST und CLAUSING[2]) liegen vorläufige Versuche vor, zwar nicht die Zeiten γ, wohl aber die Zeiten $\tau = \frac{1}{\beta}$ zu messen, welche im Mittel die Atome von Kadmiumdampf an einer Glasoberfläche adsorbiert bleiben. Die genannten Autoren ließen einen Kadmiumdampfstrahl, der von einem auf 290° C geheizten Ofen ausging, auf eine schnell rotierende Glasplatte treffen, die auf — 34° C ($T = 239°$) abgekühlt war. Dieser Glasplatte stand in geringem Abstande ein Kupferblock gegenüber, der auf — 160° C gehalten wurde. Durch eine diesen Kupferblock durchsetzende enge Bohrung gelangte der Dampfstrahl auf die Glasoberfläche. Auf der Glasplatte bleiben die auftreffenden Cd-Atome zunächst haften[3]), (werden „adsorbiert“) und verdampfen in einer gewissen kurzen Zeit, in der

[1]) Es mag nochmals betont werden, daß diese Zeit γ nicht mit der Zeit τ verwechselt werden darf, welche im Mittel ein adsorbiertes Molekül adsorbiert bleibt. γ und τ stimmen nur dann überein, wenn alle auf eine freie Oberfläche auftreffenden Moleküle adsorbiert werden, d. h. wenn $\alpha = 1$ ist [vgl. (124)].

[2]) C. HOLST u. P. CLAUSING, Koninkl. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Afd. Natuurk. *34*, 1137. 1925; dort sind weitere Versuche angekündigt.

[3]) Dabei müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß sich nicht so viel Cd-Atome niederschlagen, daß sich Cd-Kristalle bilden können.

sich die Platte etwas dreht, wieder. Die wieder verdampfenden Atome treffen so infolge der Rotation der Platte neben der Bohröffnung auf den Kupferblock, schlagen sich dort nieder und bleiben infolge der viel tieferen Temperatur des Kupfers dauernd darauf haften. Aus der Verteilung des Niederschlages auf der Kupferoberfläche kann dann bei bekannter Umdrehungsgeschwindigkeit der Glasplatte auf die Zeit geschlossen werden, welche ein auf der Glasplatte adsorbiertes Cd-Atom im Mittel adsorbiert bleibt. Bleiben, wie hier wohl angenommen werden kann, nahe alle Atome haften (d. h. ist α nahe gleich eins), so stimmt diese Zeit auch nahe mit der Zeit γ überein, welche im Mittel ein auftreffendes Molekül haften bleibt.

Die vorläufigen Versuche gestatteten zwar noch keine wirkliche Bestimmung dieser Zeit, da der Niederschlag bei den gewählten Versuchsbedingungen noch zu nahe an der Bohröffnung sich befand; die Autoren können aber eine obere Grenze für diese Zeit angeben und finden dafür etwa 10^{-5} sec. Der Größenordnung nach kann sie also gut mit den von LANGMUIR errechneten Zeiten übereinstimmen.

An die für γ (bzw. σ) erhaltenen Werte knüpft LANGMUIR eine Betrachtung an, aus welcher er schließt, daß die Kräfte, welche die Adsorption bedingen, viel stärker seien als die Kräfte, welche die Moleküle im verflüssigten Gase zusammenhalten. Der dort benutzten Schlußweise können wir uns indessen nicht anschließen.

LANGMUIR betrachtet nämlich einerseits das Adsorptionsgleichgewicht und andererseits das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf bei derselben Temperatur. Als Maß für die Kräfte, welche die Adsorption bedingen, sieht er dabei die für eine Stelle charakteristische Größe $\sigma = \gamma/\mathfrak{z}$ sec·cm² an, die sich nach unserer Ableitung zu

$$v\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}$$

ausdrückt [s. (129)]. Als Maß für die Kräfte, welche die Moleküle in der Flüssigkeit halten, betrachtet er andererseits die Größe, welche die Zeit angibt, in der beim Gleichgewicht pro cm² der Oberfläche gerade ein Mol die Flüssigkeit verläßt und in den Dampf übergeht. Diese Größe setzt er der Zeit gleich, in welcher aus dem Dampf pro cm² der Oberfläche ein Mol auftrifft; d. h. er nimmt an, daß jedes auf die Oberfläche auftreffende Molekül „kondensiert". Dann berechnet sich die Größe, welche LANGMUIR als Maß für die Kohäsionskräfte dient, nach (127a) zu:

$$\frac{1}{\mu_D} = \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \cdot \frac{1}{n_D},$$

wo n_D die Dichte des gesättigten Dampfes (gemessen in Anzahl Mole pro cm³) bei der betreffenden Temperatur ist. Diese Größe $1/\mu_D$ vergleicht er mit σ [1]) und findet, daß z. B. bei $T = 90°$ σ der Größenordnung 10^5 bis 10^6 mal größer als $1/\mu_D$ ist. Daraus schließt er, daß die Adsorptionskräfte sehr viel größer seien als die Kräfte, welche die Moleküle in der Flüssigkeit halten. Diese Schlußweise halten wir indessen nicht für zulässig, denn es werden hier gar nicht entsprechende Größen verglichen. Es müßte vielmehr die Größe γ im Falle der Adsorption, welche die mittlere Verweilzeit der auf eine freie Oberfläche auftreffenden Moleküle im adsorbierten Zustande angibt, mit der entsprechenden mittleren Verweilzeit der auftreffenden Moleküle im Falle des Gleichgewichts Flüssigkeit-Dampf verglichen werden. Die letztere kann aber nicht angegeben werden, denn in diesem Falle kann man gar nicht von einer freien Oberfläche sprechen und keine Angaben über die adsorbierten Mengen machen, welche im Falle der Adsorption allein die mittlere Verweilzeit zu bestimmen gestatten. (Statt dessen könnte auch die Größe $\sigma = \gamma/\mathfrak{z}$ im Falle der Adsorption mit der mittleren Verweilzeit der der auf eine freie Flüssigkeitsoberfläche treffenden Moleküle dividiert durch die maximal auf der Flüssigkeitsoberfläche adsorbierbare Menge verglichen werden. Aber über letztere Größe können keine Angaben gemacht werden. $1/\mu_D$ hat zwar dieselbe Dimension, stellt aber durchaus nicht diese Größe dar.)

Will man die Größenordnung der Adsorptions- und Kohäsionskräfte vergleichen, so kann man dies wohl nur in der Weise tun, daß man die Adsorptionsenergie mit der Verdampfungswärme vergleicht, wie wir das am Schluß des vorigen Paragraphen getan haben. Im Falle der Langmuirschen Versuche ist das allerdings nicht gut möglich, da hier die Adsorptionsenergie nur mit sehr großer Unsicherheit bestimmt werden kann. Für Kohle als Adsorbens zeigte uns die Tabelle 8 (S. 166), daß die Adsorptionsenergien von derselben Größenordnung wie die Verdampfungswärme sind (vgl. auch die Werte für die Adsorptionsenergien, welche aus den Langmuirschen Versuchen abgeschätzt wurden, Tabelle 3, S. 66).

§ 4. Berücksichtigung der Raumversperrung in der adsorbierten Schicht II.

Am Eingang des zweiten Paragraphen diskutierten wir zwei Grundannahmen, welche bei der Berücksichtigung der Raumversperrung zugrunde gelegt werden können. Die erste, welche annimmt, daß die Moleküle nur an bestimmten Stellen der Oberfläche adsorbiert werden, und die zweite, welche voraussetzt, daß die Adsorptionsenergie gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt ist.

[1]) Man kann also auch sagen, Langmuir vergleicht das Molvolumen $1/n_D$ des Dampfes beim Verdampfungsgleichgewicht mit der Größe $v\, e^{\frac{\varphi}{RT}}$, da die beiden verglichenen Größen den Faktor $\sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}$ gemeinsam haben.

Man wird nun erwarten, daß die Wirklichkeit zwischen diesen beiden Grundannahmen liegen wird und die erste Annahme eher bei tiefen, die letztere eher bei höheren Temperaturen der Wirklichkeit nahekommt, da für höhere Temperaturen die Verschiedenartigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche an Bedeutung verliert.

Es wurde schon erwähnt, daß im zweiten Falle die Temperaturbewegung der adsorbierten Moleküle neben Schwingungen senkrecht zur Oberfläche wesentlich in einer Brownschen Bewegung längs der Oberfläche bestehen wird, und daß der experimentelle Nachweis einer solchen Temperaturbewegung durch Versuche von Volmer und Adhikari[1]) erbracht ist. (Dieser Nachweis sagt natürlich nichts gegen die Annahme der Verschiedenartigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche.)

Die Autoren brachten auf ein dünnes Glasplättchen eine kleine Menge durch Erwärmen geschmolzenen Benzophenons, das bei der Abkühlung auf dem Glasplättchen kristallisiert. Dabei richteten sie es so ein (am besten durch Entfernen mit Quecksilber), daß vom Rande dieses kristallisierten Benzophenons bis zu einem Rande des Glasplättchens ein kleiner Zwischenraum von einigen hundertstel Millimeter Breite frei war. An diesem Rande ließen sie aus einer nach oben offenen Kapillare von unten Quecksilbertröpfchen vorbeistreichen, welche den Glasrand längs einer bestimmten Breite (etwa 0,3 bis 0,5 mm) berührten, ohne auf die obere Fläche überzutreten. Durch Wägung mit einer Mikrowage stellten sie [unter Anbringung einer experimentell ermittelten Korrektur wegen der Verdampfung des Benzophenons[2])] fest, daß das Gewicht des Glasplättchens mit dem darauf befindlichen Benzophenon eine kleine Gewichtsabnahme (etwa $4{,}10^{-7}$ g/Stunde) erfuhr. Diese mußte davon herrühren, daß das Quecksilber das Benzophenon, welches vom Quecksilber stark aufgenommen (adsorbiert) wird, fortgeführt hatte. Es mußte mithin das Benzophenon über die schmale, nicht von Kristallen besetzte Glasfläche längs der Oberfläche von den Kristallen zum Quecksilber diffundiert sein. Die Versuche beweisen also, daß längs der Oberfläche Moleküle diffundieren können.

[1]) M. Volmer u. G. Adhikari, l. c. S. 154 unter [2]).

[2]) Die Korrektur war meist kleiner als der zu messende Effekt.

Die Autoren konnten ferner die Größenordnung der „Reibungskonstanten“ abschätzen, welche dieser Diffusion entspricht, d. h. die Kraft, welche notwendig ist, um längs der Oberfläche einem Molekül die mittlere Geschwindigkeit 1 cm/sec zu erteilen. Die hierzu nötigen Überlegungen sollen weiter unten reproduziert werden.

In erster Näherung gestaltet sich nun das Verfahren zur Berücksichtigung der Raumversperrung bei Zugrundelegung der zweiten Grundannahme außerordentlich einfach, wenn man wieder den allgemeinen MAXWELL-BOLTZMANNschen Satz der Statistik anwendet. Dazu wollen wir uns wieder auf den Boden der *klassischen Statistik* stellen und unser früheres Bild von der Schicht der Dicke Δ und der in dieser Schicht konstanten Adsorptionsenergie — φ^* zugrunde legen, und ferner die Moleküle als harte Kugeln ansehen, die nicht ineinander eindringen können.

Wir betrachten wieder ein System, bestehend aus N^* Molekülen eines Gases, die sich in einem Volumen V befinden, das an das Adsorbens mit der Oberfläche O grenzt. Das Gleichgewicht sei dadurch charakterisiert, daß sich in der Schicht N_a^* und außerhalb der Schicht N_f^* Moleküle befinden. Wir greifen ein bestimmtes Molekül heraus und fragen nach den Wahrscheinlichkeiten w_a, w_f dafür, daß wir dieses bei zahlreichen hintereinander angestellten Beobachtungen in der Schicht bzw. außerhalb der Schicht finden. Außerhalb der Schicht steht dem Molekül der Raum V zur Verfügung; dort hat es die potentielle Energie Null. (Wir vernachlässigen also $O\Delta$ gegen V und sehen das Gas im Außenraum als ideal an.) In der Schicht steht dem Molekül nicht der ganze Raum $O\Delta$ zur Verfügung, sondern weniger, da ein Teil dieses Raumes von den darin befindlichen N_a^* Molekülen eingenommen ist. Ist die Anzahl der N_a^*-Moleküle klein genug, so wird nur ein kleiner Teil des Raumes $O\Delta$ von ihnen eingenommen sein, und es wird nur selten vorkommen, daß zwei oder mehr Moleküle in der Schicht so nahe beieinander liegen, daß sie dem herausgegriffenen Molekül einen anderen Raum versperren, als sie es tun, wenn sie in der Schicht weit voneinander entfernt sind. Dann ist leicht einzusehen, daß der von den Molekülen versperrte Raum der Anzahl der im Raume vorhandenen Moleküle proportional gesetzt werden kann; wir können dann also für den *freien* Raum setzen:

$$O\Delta - \beta^* N_a^* = O\Delta\left[1 - \frac{\beta^*}{\Delta}\frac{N_a^*}{O}\right], \qquad (131)$$

wo β^* den von einem adsorbierten Molekül unzugänglich gemachten Raum bedeutet. Dieser Ausdruck ist als der Anfang einer Reihenentwicklung nach Potenzen von N_a^*/O anzusehen. Ist nämlich die Anzahl der im Raume befindlichen Moleküle nicht mehr klein genug, so werden sie weniger Raum versperren, als durch (131) angegeben wird; die von den verschiedenen Molekülen versperrten Räume werden sich dann teilweise überdecken. Jedenfalls aber wird sich die erste Näherung für den versperrten Raum durch $\beta^* N_a^*$ darstellen lassen.

Der Wert von β^* hängt von der Größe und Form der Moleküle sowie von der Dicke Δ der Schicht ab. Nehmen wir kugelförmige

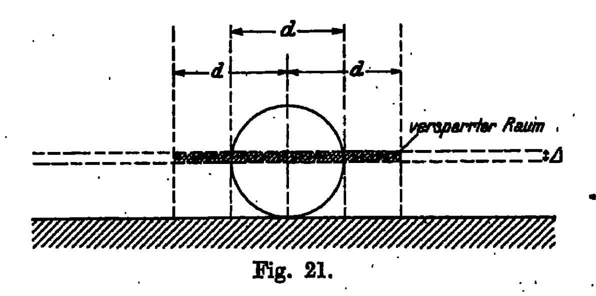


Fig. 21.

Moleküle an und ist die Schichtdicke Δ klein gegen den Durchmesser d der Moleküle, dann kann, wie leicht ersichtlich, für β^* nahe gesetzt werden:

$$\beta^* = \Delta \pi d^2, \qquad (131\text{a})$$

da sich ein Molekül einem anderen nur bis auf den Abstand d nähern kann und wegen der Kleinheit von Δ der versperrte Raum mit dem Zylinder vom Querschnitt πd^2 und der niedrigen Höhe Δ identifiziert werden darf (s. Fig. 21). Es kann dann also die Raumversperrung gewissermaßen durch eine „Flächenversperrung" ersetzt werden. Ist Δ nicht klein gegen d, so ist statt dessen ein etwas anderer Ausdruck für β^* zu setzen.

In dem zur Verfügung stehenden Raum hat das Molekül die Energie $-\varphi^*$. Also wird das gesuchte Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten nach dem Maxwell-Boltzmannschen Satze:

$$\frac{w_a^*}{w_f^*} = \frac{(O\Delta - \beta^* N_a^*)\, e^{\frac{\varphi^*}{kT}}}{V}. \qquad (132)$$

Die Wahrscheinlichkeiten sind nun für alle Moleküle gleich, und also gilt:

$$N_a^* = w_a N^*; \qquad N_f^* = w_f N^*$$

oder

$$\frac{N_a^*}{N_f^*} = \frac{w_a}{w_f}.$$

Setzt man dies in (132) ein, löst nach N_a^* auf, bezieht alle Größen auf Mole und setzt

$$\frac{N_f}{V} = n, \quad \frac{N_a}{O} = \mathfrak{a}, \quad \beta = \beta^* \cdot \mathsf{N}, \qquad (132\,\text{a})$$

so ergibt sich:

$$\mathfrak{a} = \frac{\varDelta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n}{1 + \beta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n}. \qquad (133)$$

Da der Ansatz (131) für die Raumversperrung nur der Anfang einer Reihenentwicklung war, so ist es angezeigt, das auch im Resultat zum Ausdruck zu bringen, indem man auch (133) in Form einer Reihenentwicklung schreibt:

$$\mathfrak{a} = \varDelta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n - \beta \varDelta \left(e^{\frac{\varphi}{RT}}\right)^2 n^2 + \cdots \qquad (134)$$

Ist $\varDelta \ll d$, so können wir an Stelle von β nach (131a) und (132a) den Ausdruck $\varDelta \pi d^2 \cdot \mathsf{N}$ einsetzen und schreiben:

$$\mathfrak{a} = \varDelta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n - \mathsf{N}\, \pi\, d^2 \left(\varDelta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\right)^2 n^2 + \cdots, \qquad (134\,\text{a})$$

wo πd^2 den *vierfachen* Querschnitt eines als harte Kugel angesehenen Moleküls bedeutet.

Die Formel (134a) stimmt mit der ersten, die Raumversperrung berücksichtigenden Näherung der LANGMUIRschen Formel (116a) der Form nach überein. Denn entwickelt man diese, so ergibt sich:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{z}\, v\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\, n - \mathfrak{z} \left(v\, e^{\frac{\varphi}{RT}}\right)^2 n^2 + \cdots \qquad (134\,\text{b})$$

Nur sind die Konstanten hier anders zu deuten.

Hier ist noch die Berücksichtigung der Raumversperrung zu diskutieren, wie sie von VOLMER[1]) für größere adsorbierte Mengen in Analogie

[1]) M. VOLMER, Zs. f. phys. Chem. *115*, 253. 1925.

zu dem VAN DER WAALSschen Verfahren bei der Zustandsgleichung der realen Gase versucht worden ist. Wir wollen uns dabei weitgehend der VOLMERschen Darstellungsart bedienen, welche den Begriff der Grenzflächenspannung benutzt, weil hierbei die Analogie mit VAN DER WAALS besonders deutlich hervortritt, wenngleich die Einführung der Grenzflächenspannung an sich entbehrlich wäre.

Die Grenzflächenspannung an einer in einem System enthaltenen Grenzfläche ist definiert als die Arbeit, die bei konstantem Volumen V des Systems geleistet werden muß, um die Oberfläche reversibel und isotherm um dO zu vergrößern, dividiert durch diese Vergrößerung dO; d. h. also, der partielle Differentialquotient der freien Energie nach der Grenzfläche bei konstantem V, T. An den Oberflächen fester Körper ist eine solche Veränderung der Grenzfläche nicht realisierbar. Man kann sich aber, wie das VOLMER getan hat, einen idealen Prozeß denken, welcher eine reversibel und isotherm geführte Änderung der von Adsorbiertem freien Oberfläche in eine Oberfläche, an der adsorbiert ist, ermöglichen würde. VOLMER denkt sich dazu folgende ideale Anordnung (s. Fig. 22). In einem Gefäß A von Volumen V (gerechnet bis an die Oberfläche des Adsorbens) befinde sich die gasförmige Phase[1]). Mit diesem Gefäß A sei das Gefäß B von Volumen V_0 durch einen Schlitz verbunden; durch diesen Schlitz kann das feste Adsorbens, welches die Form einer Platte habe, aus dem Gefäß B in das Gefäß A hineingeschoben werden. Der Schlitz sei durch die Platte absolut dicht abgeschlossen, und das Gefäß B sei leer (bzw. enthalte nur den Dampf des festen Adsorbens, dessen Dampfdruck vernachlässigbar klein sei). Dann kann durch unendlich langsames Verschieben der Platte vom Gefäß B in das Gefäß A die Größe der Oberfläche O, in welcher das

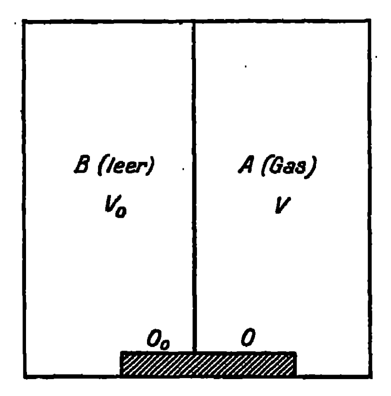


Fig. 22.

[1]) Die Überlegungen lassen sich natürlich ebenso anwenden, wenn sich eine Flüssigkeit (Lösung) im Gefäß A befindet.

Adsorbens an das Gas grenzt, reversibel und isotherm geändert werden. Mit einer Änderung dO dieser Oberfläche O ist gleichzeitig eine Veränderung der Oberfläche O_0, in welcher das Adsorbens an das Vakuum grenzt, um $dO_0' = -dO$ verbunden. Ist F_0 die freie Energie des im Gefäß B befindlichen Teils des Systems und F die freie Energie des im Gefäß A befindlichen Teils, $F_g = F_0 + F$ also die freie Energie des gesamten Systems, dann ist bei einer reversiblen und isothermen Vergrößerung der Oberfläche O um dO die Arbeit zu leisten[1]):

$$\left.\begin{aligned} \delta A = \left(\frac{\partial F_g}{\partial O}\right) dO = \left(\frac{\partial F_0}{\partial O_0}\right) dO_0 + \left(\frac{\partial F}{\partial O}\right) dO \\ = \left(\frac{\partial F}{\partial O} - \frac{\partial F_0}{\partial O_0}\right) dO, \end{aligned}\right\} \qquad (135)$$

da ja

$$dO_0 = -dO \qquad (135\text{a})$$

ist.

Gemäß der Definition der Grenzflächenspannung ist nun:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial O}\right)_{V,T}; \qquad \sigma_0 = \left(\frac{\partial F}{\partial O_0}\right)_{V_0,T}, \qquad (136)$$

wo σ die Grenzflächenspannung des Adsorbens im Gefäß A (d. h. in Berührung mit dem Gas) und σ_0 ihr Wert im Gefäß B (d. h. im Vakuum) ist. Es ist also nach (135) und (136):

$$\delta A = \frac{\partial F_g}{\partial O} dO = (\sigma - \sigma_0)\, dO, \qquad (137)$$

und die Betrachtung der bei einer Verschiebung der Platte geleisteten Arbeit gestattet die Einführung der Differenz der beiden Grenzflächenspannungen σ und σ_0. Wir setzen nun:

$$\sigma - \sigma_0 = \Delta\sigma = -\mathfrak{p}, \qquad (138)$$

wo also $\Delta\sigma$ die *Erhöhung* und $\mathfrak{p}$ die *Erniedrigung* der Grenzflächenspannung σ im Gas gegenüber der Grenzflächenspannung σ_0 im leeren Raum bedeutet. Wir nennen

$$\mathfrak{p} = \sigma_0 - \sigma \qquad (138\text{a})$$

den „*Flächendruck*"[2]).

[1]) Wenn die Platte genügend dünn ist, so ist die mit einem Hineinschieben der Platte in das Gefäß A zu leistende Druckarbeit beliebig klein. Es wird wie stets vorausgesetzt, daß das Adsorbens als inkompressibel betrachtet werden könne.

[2]) Volmer bezeichnet diesen mit π.

Die gesamte freie Energie F_g können wir nun schreiben:

$$F_g = F_0 + F$$

oder nach (46):

$$F_g = F_0 + F' + fV + \mathfrak{f} \cdot O. \tag{139}$$

Hierin wäre F' die freie Energie des im Gefäß A befindlichen Adsorbens, wenn dies Gefäß ebenfalls leer wäre, so daß wir setzen können

$$F_0 = f_0 O_0, \qquad F' = f_0 O, \tag{139a}$$

wo f_0 die freie Energie eines Stückes der Platte mit der Oberfläche 1 cm² ist, wenn dieses an Vakuum grenzt. Wie früher bedeutet f die freie Energie pro cm³ im Innern des Gases und $\mathfrak{f}$ den pro cm² der Oberfläche O vorhandenen Überschuß an freier Energie, der davon herrührt, daß das Gas an das Adsorbens grenzt. f ist Funktion der Moldichte n und von T, $\mathfrak{f}$ Funktion der pro cm² adsorbierten Menge $\mathfrak{a}$ und von T. Wird nun bei konstanten Volumina V_0, V und konstanter Temperatur T die Grenzfläche O um dO vergrößert, so ist die dabei geleistete Arbeit δA gleich der Zunahme der gesamten freien Energie F_g:

$$\begin{aligned} \delta A = \left(\frac{\partial F_g}{\partial O}\right) dO = \left(\frac{\partial F_0}{\partial O_0}\right) dO_0 + \left(\frac{\partial F'}{\partial O}\right) dO \\ + V \frac{\partial f}{\partial n} dn + O \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} d\mathfrak{a} + \mathfrak{f} dO. \end{aligned} \tag{140}$$

Nun ist nach (139a)

$$\frac{\partial F_0}{\partial O_0} = \frac{\partial F'}{\partial O} = f_0$$

und nach (135a)

$$dO_0 = -dO;$$

also wird aus (140):

$$\delta A = \frac{\partial F_g}{\partial O} dO = V \frac{\partial f}{\partial n} dn + O \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} d\mathfrak{a} + \mathfrak{f} \cdot dO. \tag{140a}$$

Da die Gesamtmenge N des Gases konstant bleibt und V nicht verändert wird, so gilt nach (47)

$$V dn = -O d\mathfrak{a} - \mathfrak{a} dO.$$

Ferner ist nach der Gleichgewichtsbedingung (48):

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}.$$

Setzt man dies in (140a) ein, so wird:

$$\delta A = \frac{\partial F_g}{\partial O} dO = \left(\mathfrak{f} - \mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}\right) dO ;$$

oder nach (137) und (138):

$$-\Delta\sigma = \mathfrak{p} = -\mathfrak{f} + \mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}. \qquad (141)$$

Führen wir hierin an Stelle von $\mathfrak{f}$ den pro Mol gerechneten Überschuß $\bar{\mathfrak{f}}$ an freier Energie ein gemäß $\bar{\mathfrak{f}} = \mathfrak{a}\mathfrak{f}$, so wird aus (141):

$$-\Delta\sigma = \mathfrak{p} = \mathfrak{a}^2 \frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial \mathfrak{a}}. \qquad (141\text{a})$$

Benutzen wir an Stelle von $\mathfrak{a}$ die „*Molfläche*“

$$\omega = \frac{1}{\mathfrak{a}},$$

welche die Fläche angibt, auf der ein Mol adsorbiert ist, so gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}}\left[\;\right] = \frac{\partial}{\partial \omega}\left[\;\right]\frac{\partial \omega}{\partial \mathfrak{a}} = -\frac{1}{\mathfrak{a}^2}\frac{\partial}{\partial \omega}\left[\;\right],$$

und wir erhalten schließlich:

$$-\Delta\sigma = \mathfrak{p} = -\frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial \omega}. \qquad (142)$$

Der Flächendruck $\mathfrak{p}$ berechnet sich also aus $\bar{\mathfrak{f}}(\omega, T)$ gerade so wie der Druck p aus $\bar{f}(v, T)$ [vgl. (58)]. Die Gleichung, welche $\mathfrak{p}$ als Funktion von ω, T liefert, können wir die „*thermische Zustandsgleichung der Grenzfläche*“ nennen.

Bewegen sich die Moleküle in der Adsorptionsschicht längs der Oberfläche, so werden sie in dem Gefäß A auf die trennende Wand einen seitlichen Druck ausüben oder aber, wenn die Wand feststeht, die Platte, aus der das Adsorbens besteht, in das Gefäß A hineinzuziehen suchen. Die Kraft, mit der das geschieht, ist pro cm Breite der Platte gerade gleich dem Flächendruck $\mathfrak{p}$[1]). Dieser Flächen-

[1]) Es ist nämlich der Flächendruck $\mathfrak{p} = -\frac{\partial F_s}{\partial O}$. Ist die Breite der Platte l, und ihre Verschiebung dx, so ist $dO = l\,dx$; die Kraft ist also

$$-\frac{\partial F_s}{\partial x} = -\frac{\partial F_s}{\partial O} l = \mathfrak{p} \cdot l .$$

$\mathfrak{p} \cdot l$ ist also die Kraft auf die Breite l, mithin $\mathfrak{p}$ die an 1 cm Breite angreifende Kraft.

druck kann wie der Druck eines Gases aus den Stößen berechnet werden, welche die in der Schicht im Überschuß befindlichen Moleküle pro cm Länge der Wand auf die Wand ausüben; nur daß man hier eine zweidimensionale statt einer dreidimensionalen Temperaturbewegung zu betrachten hat. Kann von der Ausdehnung der Moleküle sowie von ihren gegenseitigen Kräften abgesehen werden, so ergibt sich für den Flächendruck

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{p} = RT\,\mathfrak{a} \tag{143}$$

in vollständiger Analogie zur thermischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v} \quad \text{oder} \quad p = RT\,n \tag{144}$$

eines idealen Gases. Deshalb wollen wir (143) die thermische Zustandsgleichung einer „*idealen Schicht*" nennen.

Kann von der endlichen Ausdehnung der Moleküle nicht abgesehen werden, so können zur Berücksichtigung der Raumversperrung für die thermische Zustandsgleichung der Schicht analoge Überlegungen angestellt werden, wie das VAN DER WAALS für die Gase getan hat. Die VAN DER WAALSschen Überlegungen sind streng nur als Näherungsverfahren. So wird in erster Näherung bei Berücksichtigung der Raumversperrung die Zustandsgleichung eines Gases:

$$p = \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{b}{v}\right], \tag{145}$$

wo b nach VAN DER WAALS das Vierfache des wirklichen Volumens der in einem Mol enthaltenen, als harte Kugeln angesehenen Moleküle ist[1]). Ganz analog kann man in erster Näherung die Raumversperrung in der Schicht berücksichtigen. Es ergibt sich dann an Stelle von (143):

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega}\left[1 + \frac{\mathfrak{b}}{\omega}\right], \tag{146}$$

und dies gilt, solange $\mathfrak{b}/\omega \ll 1$ ist. Wenn die Schicht sehr dünn gegenüber der Ausdehnung der Moleküle ist, bedeutet $\mathfrak{b}$ den *doppel-*

[1]) Eine Berechnung der ersten Näherung auf Grund der allgemeinen Prinzipien der Statistik s. bei M. PLANCK, Königl. Akad. d. Wiss., Berlin *32*, 633. 1908. Auch die dortige Behandlungsweise läßt sich natürlich ohne weiteres auf die Zustandsgleichung der Schicht übertragen.

ten Querschnitt der in einem Mol enthaltenen, als harte Kugeln angesehenen Moleküle. (Daß $\mathfrak{b}$ nur das Doppelte des Querschnittes wird, liegt daran, daß hier für den Flächendruck nur eine zweidimensionale Bewegung in Betracht kommt gegenüber der dreidimensionalen für den Druck.)

Aus $\mathfrak{p}$ läßt sich bis auf eine Temperaturfunktion der Überschuß $\bar{\mathfrak{f}}$ an freier Energie pro adsorbiertes Mol berechnen. Nach (142) wird nämlich:

$$\bar{\mathfrak{f}} = -\int \mathfrak{p}\, d\omega + \Phi(T), \tag{147}$$

wo $\Phi(T)$ eine Funktion der Temperatur ist, die unbestimmt bleibt. Dies wird nach (146):

$$\bar{\mathfrak{f}} = -RT \log \omega + \mathfrak{b}\frac{RT}{\omega} + \Phi(T). \tag{147a}$$

Unter Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung (141) läßt sich hieraus eine (unvollständige) Aussage über die thermische Adsorptionsgleichung gewinnen, welche die Form der Adsorptionsisotherme liefert. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}}, \tag{148}$$

wobei

$$f = \bar{f} n; \quad \mathfrak{f} = \bar{\mathfrak{f}}\mathfrak{a} \quad \left(n = \frac{1}{v}; \quad \mathfrak{a} = \frac{1}{\omega}\right).$$

Sehen wir im Außenraum das Gas als ideal an, so wird nach (51):

$$\frac{\partial f}{\partial n} = c_v (T - T\log T) + RT(1 + \log n) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T. \tag{148a}$$

Für die Schicht wird nach (147a), wie man leicht verifiziert:

$$\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{a}} = RT(1 + \log \mathfrak{a} + 2\mathfrak{b}\mathfrak{a}) + \Phi(T). \tag{148b}$$

Einsetzen von (148a) und (148b) in die Gleichgewichtsbedingung (148) liefert:

$$\log n = \log \mathfrak{a} + 2\mathfrak{b}\mathfrak{a} - \log K(T), \tag{149}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$-\log K(T) = \frac{\Phi(T) - c_v(T - T\log T) - \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T}{RT}. \tag{149a}$$

Dies wird:

$$\mathfrak{a} = n e^{-2\mathfrak{b}\mathfrak{a}} K(T). \qquad (150)$$

Diese Gleichung gilt, solange $\mathfrak{b}\mathfrak{a} \ll 1$ ist. Man kann also entwickeln:

$$e^{-2\mathfrak{b}\mathfrak{a}} = 1 - 2\mathfrak{b}\mathfrak{a} + \cdots$$

Setzt man hierin noch die erste Näherung

$$\mathfrak{a} = K(T)\,n$$

ein, so wird aus (150)

$$\mathfrak{a} = K(T)\,n - 2\mathfrak{b}\,[K(T)]^2 n^2 + \cdots, \qquad (151)$$

und dieses stimmt, wie es sein muß, mit (134a) über ein, nur daß hier $K(T)$ unbestimmt bleibt. (Dort ist ja $\mathsf{N}\pi d^2$, ebenso wie hier $2\mathfrak{b}$, gleich dem vierfachen Querschnitt der Moleküle eines Mols.)

Man kann zu dem in (134a) erhaltenen Ausdruck für $K(T)$ wieder gelangen, wenn man die klassische Statistik zugrunde legt und das Bild von der Schicht der Dicke Δ mit der potentiellen Energie $-\varphi$ benutzt. Dann bekommt man noch die „*kalorische Zustandsgleichung der Schicht*" in der Form:

$$\mathfrak{u} = c_v T + \mathfrak{u}_0 = c_v T + \bar{u}_0 - \varphi, \qquad (152)$$

woraus sich die Funktion $\Phi(T)$ in (147a) und (149a) bestimmt zu:

$$\Phi(T) = c_v (T - T \log T) + \mathfrak{u}_0 - \bar{\mathfrak{s}}_0 T. \qquad (152\text{a})$$

In (149a) bleibt dann nur noch die Differenz der Entropiekonstanten unbestimmt, die noch auf Grund einer besonderen Überlegung bestimmt werden muß. Es ergibt sich für diese Differenz:

$$\frac{\bar{\mathfrak{s}}_0 - \bar{s}_0}{R} = \log \Delta. \qquad (152\text{b})$$

Setzt man die Ausdrücke (152), (152a), (152b) in (149a) ein, so wird

$$K(T) = \Delta\, e^{\frac{\varphi}{RT}},$$

und man kommt dann genau wieder auf die früher abgeleitete Form (134a). Man sieht übrigens, wieviel umständlicher sich hier die Überlegungen bei Benutzung des Umweges über die Thermodynamik der Grenzflächenspannung gegenüber der direkten Anwendung der allgemeinen Sätze der Statistik gestalten.

Die Formel (146) und damit die Formel (151) ist eine Näherung für kleine $\mathfrak{b}/\omega$. VOLMER versucht nun einen Ansatz für größere $\mathfrak{b}/\omega$ zu machen, welcher ganz dem Ansatz entspricht, den VAN DER WAALS für die Zustandsgleichung der Gase bei größerem b/v machte. VAN DER WAALS setzt (bei Nichtberücksichtigung der gegenseitigen Kräfte):

$$p = \frac{RT}{v - b}; \tag{153}$$

dieser Ausdruck stimmt für kleine b/v mit der streng begründeten ersten Näherung (145) überein. Denn die Entwicklung von (153) liefert:

$$p = \frac{RT}{v}\left[\frac{1}{1 - \frac{b}{v}}\right] = \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \cdots\right].$$

Ganz entsprechend setzt nun VOLMER für den Flächendruck an[1]):

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega - \mathfrak{b}}, \tag{154}$$

was in erster Näherung für kleine $\mathfrak{b}/\omega$ wieder den Ausdruck (146) liefert:

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega}\left[1 + \frac{\mathfrak{b}}{\omega} + \cdots\right].$$

Die Berechnung von $\bar{\mathfrak{f}}$ und die Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung bei Zugrundelegung der Zustandsgleichung (154) der Schicht ergibt in ganz entsprechender Weise wie oben für die thermische Adsorptionsgleichung:

$$n = \mathfrak{a}\,\frac{e^{\frac{\mathfrak{b}\mathfrak{a}}{1 - \mathfrak{b}\mathfrak{a}}}}{1 - \mathfrak{b}\mathfrak{a}}\,\frac{1}{K(T)}, \tag{155}$$

wobei $K(T)$ wie oben durch (149a) dargestellt ist. Bei Anwendung der klassischen Statistik und auf Grund des Bildes von der Schicht der Dicke Δ und der Energie $-\varphi$ wird wieder:

$$K(T) = \Delta\, e^{\frac{\varphi}{RT}}. \tag{155a}$$

1) Die statistische Ableitung, welche KAR für diesen Ansatz gegeben hat, ist nicht zutreffend, da seine Integration über die Koordinaten der Moleküle nur für kleine $\mathfrak{b}/\omega$ gültig ist. Die Formel (154) läßt sich vielmehr statistisch ebensowenig streng begründen, wie das $v - b$ in der VAN DER WAALSschen Gleichung. C. KAR, Phys. Zs. *26*, 614. 1925.

Die Gleichung (155) ist von VOLMER auf Grund seiner Zustandsgleichung (154) abgeleitet. Sie läßt sich nicht nach $\mathfrak{a}$ analytisch auflösen. Für kleine adsorbierte Mengen geht sie natürlich wieder in (151) über, und es folgt aus ihr in der Grenze für kleine adsorbierte Mengen Proportionalität mit der Dichte. In der Grenze für große Dichten folgt aus ihr die Existenz eines temperaturunabhängigen Sättigungswertes, der gegeben ist durch:

$$\mathfrak{a}_{max} = \frac{1}{\mathfrak{b}}. \tag{156}$$

Da $\mathfrak{b}$ die doppelte Fläche ist, welche ein adsorbiertes Mol wirklich bedeckt, so wäre hiernach im Maximum nur die Hälfte der Oberfläche von Molekülen wirklich bedeckt. Es ist aber zu bemerken, daß dies ebensowenig sicher begründet ist wie bei VAN DER WAALS die aus seiner Gleichung fließende Folgerung, daß das Grenzvolumen einer Flüssigkeit gleich dem Vierfachen des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes sei[1]).

Die Formel (155) für die Adsorptionsisotherme ist nicht näher geprüft. Wohl aber die ihr zugrunde liegende VOLMERsche Zustandsgleichung (154) der Schicht. Letzteres natürlich nicht an Oberflächen fester Körper, wo σ und damit $\mathfrak{p}$ nicht gemessen werden kann. Dies geschah vielmehr bei der Ausbreitung von Stoffen auf Flüssigkeitsoberflächen, wo sie sich in gewissen Fällen gut zu bestätigen scheint. Im allgemeinen aber müssen neben der Raumversperrung auch die Kräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt werden.

An dieser Stelle mag noch die oben erwähnte, von VOLMER und ADHIKARI[2]) ausgeführte Bestimmung der Reibungskonstanten eines in der Schicht längs der Oberfläche bewegten Moleküls Platz finden; die hierzu notwendigen Überlegungen lassen sich am einfachsten mit Hilfe des Flächendruckes anstellen.

Bei der von den Autoren getroffenen Anordnung wandern vom Rande der Benzophenonkristalle bis zum Rande des Quecksilbertropfens die Moleküle längs der Oberfläche hinüber; wenn die Quecksilbertropfen schnell aufeinander folgen — wie das bei den Versuchen der Fall war —, so wird dieses Wandern als stationär angesehen werden können.

Wir schematisieren die Verhältnisse in der durch die Fig. 23 dargestellten Weise. Wir betrachten einen senkrecht zur Begrenzung der Kristalle und des

[1]) Siehe VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, S. 54 u. 55. Leipzig 1899.

[2]) M. VOLMER u. G. ADHIKARI, l. c. S. 154 unter [2]).

Quecksilbers von den Kristallen zum Quecksilber führenden Streifen der Oberfläche von der Höhe 1 cm und der Länge l. Ein Flächenelement des Streifens charakterisieren wir durch seine Stelle x und seine Breite dx in der x-Richtung von Kristall zum Quecksilber.

Ist $\mathfrak{a}^*(x)$ die Anzahl Moleküle pro cm² an der Stelle x und $\mathfrak{v}(x)$ ihre mittlere Geschwindigkeit an dieser Stelle, dann wandern pro sec an der Stelle x in dem Streifen

$$m^* = \mathfrak{a}^*(x) \cdot \mathfrak{v}(x) \text{ Moleküle/cm} \cdot \text{sec} \tag{157}$$

von links nach rechts vorbei. Da die Bewegung stationär ist, so ist m^* für alle x dasselbe. Es stellt die pro cm Höhe und pro sec vom Quecksilber abgeführte Molekülzahl dar, die durch den Versuch gemäß der Gewichtsabnahme bestimmt wird.

Sei nun

$$\mathfrak{R} = -\varrho^* \mathfrak{v}(x) \tag{158}$$

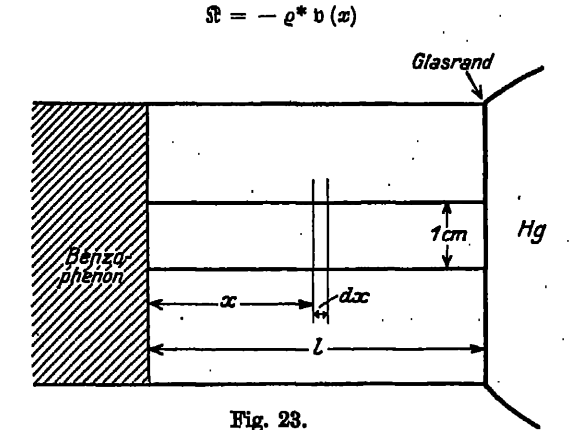


Fig. 23.

die Reibungskraft, welche ein an der Stelle x mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}(x)$ bewegtes Molekül erfährt, so muß diese entgegengesetzt gleich der Kraft sein, welche das Molekül in der Richtung von x treibt. Die treibende Kraft rührt davon her, daß auf der Strecke von $x = 0$ bis $x = l$ ein Gefälle der Dichte $\mathfrak{a}^*(x)$ existiert, welches einem Gefälle des Flächendruckes $\mathfrak{p}$ entspricht. Auf die Höhe von 1 cm wirkt auf ein Flächenelement von der Breite dx die Kraft

$$-\frac{d\mathfrak{p}}{dx}\,dx.$$

Da sich in diesem Flächenelement $\mathfrak{a}^*(x)\,dx$ Moleküle befinden, so ist die im Mittel auf ein Molekül wirkende Kraft:

$$-\frac{1}{\mathfrak{a}^*(x)\,dx}\,\frac{d\mathfrak{p}}{dx}\,dx = -\frac{1}{\mathfrak{a}^*(x)}\,\frac{d\mathfrak{p}}{dx}. \tag{158a}$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also nach (158) und (158a):

$$-\frac{1}{\mathfrak{a}^*(x)}\,\frac{d\mathfrak{p}}{dx} = \varrho^*\,\mathfrak{v}(x),$$

oder unter Benutzung von (157):

$$-\frac{d\mathfrak{p}}{dx} = m^* \varrho^*. \tag{158 b}$$

Da m^* von x nicht abhängt, so ist also für die stationäre Bewegung $d\mathfrak{p}/dx$ von x unabhängig, so daß wir auch schreiben können:

$$-\frac{d\mathfrak{p}}{dx} = \frac{\mathfrak{p}(x=0) - \mathfrak{p}(x=l)}{l},$$

wo $\mathfrak{p}(x=0)$ der Wert von $\mathfrak{p}$ am Rande des Kristalls und $\mathfrak{p}(x=l)$ der Wert von $\mathfrak{p}$ am Rande des Quecksilbers ist. An letzterer Stelle kann aber $\mathfrak{p}$ zu Null angenommen werden, da das Quecksilber sofort alle ankommenden Moleküle fortführt. Setzen wir noch für $\mathfrak{p}(x=0)$ jetzt einfach $\mathfrak{p}$, so wird aus (158 b):

$$\mathfrak{p} = m^* \varrho^* l \tag{159}$$

oder

$$\varrho^* = \frac{\mathfrak{p} \cdot l}{m^*}, \tag{159 a}$$

m^* und l sind gemessen. Zur Bestimmung von ϱ^* muß man noch $\mathfrak{p}$ kennen. Dieses $\mathfrak{p}$ ist der Flächendruck, welcher der beim Sättigungsdruck des festen Benzophenons adsorbierten Menge entspricht. $\mathfrak{p}$ ist der direkten Messung unzugänglich. Volmer und Adhikari bestimmten $\mathfrak{p}$ indirekt auf Grund folgender Überlegung. Nimmt man an, daß die Volmersche Zustandsgleichung

$$\mathfrak{p}(\omega - \mathfrak{b}) = RT \tag{159 b}$$

der Schicht gültig ist, so kann $\mathfrak{p}$ bei Kenntnis von ω und $\mathfrak{b}$ errechnet werden. $\omega = 1/\mathfrak{a}$ wurde von den Autoren gemessen, indem ein besonderer Versuch angestellt wurde, welcher die von Glas bei Anwesenheit von festem Benzophenon adsorbierte Menge lieferte. Es fehlt dann zur Berechnung von $\mathfrak{p}$ noch die Größe $\mathfrak{b}$. Diese entnahmen die Autoren den früher von Volmer und Mahnert[1]) angestellten Versuchen, in welcher die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer Quecksilberoberfläche von der darauf adsorbierten Benzophenonmenge, und damit der Flächendruck $\mathfrak{p}$ in Abhängigkeit von ω experimentell bestimmt war. Diese Abhängigkeit ließ sich recht gut durch die Volmersche Zustandsgleichung der Schicht darstellen, und gestattete daher die Bestimmung des $\mathfrak{b}$-Wertes für die Ausbreitung des Benzophenons auf einer Quecksilberoberfläche. Es zeigte sich auch, daß der erhaltene Wert von $\mathfrak{b}$ von der aus den annähernd bekannten Dimensionen der Moleküle zu erwartenden Größenordnung war. Nimmt man nun mit den Autoren an, daß $\mathfrak{b}$ auf Glas nahe dasselbe wie auf Quecksilber sei, so kann also $\mathfrak{p}$ aus (159 b) und damit nach (159 a) die Reibungskonstante ϱ^* bestimmt werden. Es ergab sich für diese der ungefähre Wert:

$$\varrho^* = 0{,}25 \cdot 10^{-10}\ \text{dyn/cm/sec} = \text{g sec}^{-1}$$

oder pro Mol gerechnet:

$$\varrho = \varrho^* \mathsf{N} = 1{,}5 \cdot 10^{13}\ \text{g sec}^{-1}.$$

Demgegenüber ist nach Nernst[2]) die Reibungskonstante von Molekülen ähnlicher Molekulargröße in wässeriger Lösung etwa $3 \cdot 10^{15}$ g sec^{-1} (pro Mol gerechnet), also etwa 200 mal größer.

[1]) M. Volmer u. P. Mahnert, Zs. f. phys. Chem. *115*, 239. 1925.

[2]) W. Nernst, Zs. f. phys. Chem. *2*, 616. 1888.

§ 5. Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen. Diskussion der POLANYIschen Adsorptionstheorie.

Die in den vorigen Paragraphen angestellten Überlegungen betreffend die Theorie der Adsorption für größere adsorbierte Mengen nahmen lediglich auf die Raumversperrung Rücksicht, welche mit wachsender Dichte des Gases ein schwächeres Anwachsen der adsorbierten Menge mit der Dichte bedingt, als es durch das Grenzgesetz für kleine adsorbierte Mengen gegeben ist. Wir wiesen bereits darauf hin, daß diese Überlegungen insofern unvollständig sind, als sie keine Rücksicht auf die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander nehmen. Der Vergleich zwischen den Adsorptionsenergien und den Verdampfungswärmen zeigte uns, daß für größere adsorbierte Mengen die gegenseitigen Kräfte nicht mehr werden vernachlässigt werden dürfen.

Die genauere Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte bietet nun außerordentliche Schwierigkeiten. In der Tat liegt auch keine Theorie vor, deren Ansätze in dieser Hinsicht voll befriedigen können. Bei der Individualität der Verhältnisse ist dies nicht verwunderlich.

Wenn man sich auf den Boden der im vorigen Paragraphen diskutierten zweiten Grundannahme stellt, so kann man versuchen, den Kräften zwischen den Molekülen in der Adsorptionsschicht in analoger Weise Rechnung zu tragen, wie dies VAN DER WAALS für die Gase getan hat. Man kommt dann zu einer Zustandsgleichung der Schicht, die in Analogie zu der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung der Gase lautet:

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{\mathfrak{a}_w}{\omega^2}\right)(\omega - \mathfrak{b}) = RT, \qquad (160)$$

wobei die Konstante $\mathfrak{a}_w$ mit den Kräften zwischen den Molekülen zusammenhängt. Während aber im Fall der Gase die VAN DER WAALSsche Konstante a_w stets positiv ausfällt, kann man sich hier Fälle denken, in denen $\mathfrak{a}_w$ negativ werden könnte. Denn wenn die Moleküle durch die Adsorptionskräfte orientiert werden, so kann diese Orientierung so sein, daß sie abstoßende Kräfte zwischen den Molekülen bedingt. Man braucht sich etwa nur Dipolmoleküle zu denken, deren elektrischer Dipol asymmetrisch im Molekül liegt. Liegt die

Ladung eines Vorzeichens (z. B. eine negative) des Dipols näher an der Peripherie des Moleküls als die andere, so können sich alle diese Ladungen möglichst der Oberfläche zu nähern suchen. Die Dipole würden dann alle etwa in der Art und Weise orientiert sein können, wie das die Fig. 24 zum Ausdruck bringt. Es ist klar, daß sich bei einer solchen Orientierung die Moleküle gegenseitig abstoßen werden.

Auch wenn die Ordnung der Moleküle keine solche ist, daß abstoßende Kräfte auftreten, so wird man doch im allgemeinen zu erwarten haben, daß zwei adsorbierte, in einem gewissen Abstand befindliche Moleküle im Mittel über alle Orientierungen (jede Orientierung mit der ihr wirklich zukommenden Häufigkeit genommen) sich mit geringeren Kräften anziehen werden, als sie es im Gase tun. (Auch hier ist für den betreffenden Abstand über alle Orientierungen zu mitteln und dabei jede Orientierung mit der Häufigkeit zu nehmen, mit der sie wirklich vorkommt.) Denn es werden die Moleküle sich so an die Oberfläche des Adsorbens anlagern, daß diejenigen Bereiche der Moleküle, von denen die stärksten elektrischen Felder ausgehen, sich besonders gern auf die Oberfläche legen. Dadurch werden aber diese Felder bis zu einem gewissen Grade „abgesättigt" und fallen für die Wirkung der Moleküle aufeinander weitgehend aus. Diese Betrachtungen zeigen, wie individuell der Einfluß der gegenseitigen Kräfte sein wird. Dabei wird auch noch die Beschaffenheit des Adsorbens eine Rolle spielen.

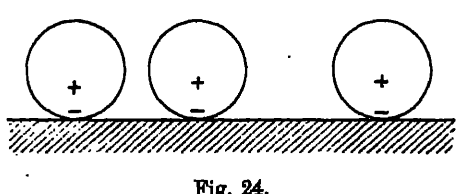


Fig. 24.

Nach der Formel (160) kann in erster Näherung (d. h. für genügend kleine adsorbierte Mengen) die Wirkung der gegenseitigen Kräfte formal als temperaturabhängige Raumversperrung aufgefaßt werden. Diese Tatsache ist deshalb von Wichtigkeit, weil hiernach — wenigstens für genügend hohe Temperaturen — die Bestimmung der Anfangsneigungen der Adsorptionsisothermen durch Extrapolation mit Hilfe der Formeln vorgenommen werden kann, welche lediglich die Raumversperrung berücksichtigen. Diese „temperaturabhängige

Raumversperrung" nimmt bei positivem $\mathfrak{a}_w$ mit steigender Temperatur zu und bei negativem $\mathfrak{a}_w$ mit steigender Temperatur ab. Denn für kleine $\mathfrak{b}/\omega$ kann man an Stelle von (160) setzen:

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega} + RT\left(\frac{\mathfrak{b}}{\omega^2} - \frac{\mathfrak{a}_w}{RT}\frac{1}{\omega^2}\right)$$

oder

$$\mathfrak{p} = \frac{RT}{\omega} + RT\,\mathfrak{b}'\,\frac{1}{\omega^2} \qquad \text{mit} \qquad \mathfrak{b}' = \mathfrak{b} - \frac{\mathfrak{a}_w}{RT},$$

woraus die obige Behauptung ohne weiteres abzulesen ist.

Es würde ferner bei positivem $\mathfrak{a}_w$ folgen, daß bei tieferen Temperaturen $\mathfrak{b}'$ negativ wird, d. h. daß der Einfluß der anziehenden Kräfte denjenigen der Raumversperrung überwiegt. Es würde dann bei genügend tiefen Temperaturen für jeden Wert von T einen bestimmten Flächendruck $\mathfrak{p}$ und damit eine bestimmte Außendichte des Gases geben, bei welcher in der Schicht zwei (stabile) Zustände mit zwei Werten $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ der Flächendichte nebeneinander existierten, in dem Sinne, wie dies für Flüssigkeit und Dampf unterhalb der kritischen Temperatur eines Stoffes der Fall ist. Man würde dann von einer „kritischen Temperatur der Schicht" sprechen können und ebenso eine kritische „Flächendichte" und einen „kritischen Flächendruck" haben. Diese kritischen Größen der Schicht würden sich aus den Konstanten $\mathfrak{a}_w$ und $\mathfrak{b}$ in analoger Weise berechnen wie die kritischen Größen eines Stoffes aus a_w und b.

Wenn solche Fälle existieren sollten, so müßte sich dies im Verlauf der Adsorptionsisothermen in der Weise äußern, daß bei gegebener (unterhalb der kritischen Temperatur der Schicht liegender) Temperatur bei einer bestimmten konstanten Außendichte des Dampfes die pro cm^2 Oberfläche adsorbierte Menge von einem Wert $\mathfrak{a}_1$ auf einen Wert $\mathfrak{a}_2$ ansteigt. Dieses Ansteigen würde der „Kondensation in der Schicht" bei konstantem Flächendruck (und damit konstanter Außendichte n) entsprechen (vgl. S. 41).

Es liegen keine Beobachtungen vor, welche bei der Adsorption von Dämpfen an festen Körpern auf die Realität solcher Verhältnisse schließen lassen.

Die Kondensation in der Schicht könnte nur auftreten bei Temperaturen, welche unterhalb der kritischen Temperatur der Schicht lägen. Von dieser kritischen Temperatur wird man im allgemeinen

erwarten, daß sie tiefer als die gewöhnliche kritische Temperatur des betreffenden Stoffes liegt, aus den Gründen, welche oben dafür angeführt wurden, daß die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen kleiner sein werden, als sie es zwischen den freien Molekülen sind. (Es kommt noch hinzu, daß die adsorbierten Moleküle nur in dünner Schicht liegen, während sie in der Flüssigkeit allseitig aufeinander wirken können.) Man könnte deshalb vielleicht denken, daß das Auftreten der obenbeschriebenen Erscheinung deshalb nicht beobachtet wurde, weil die kritische Temperatur der Schicht so viel tiefer als die des Stoffes liegt. Es ist aber auch wohl kaum bei der Adsorption von Dämpfen an festen Körpern eine Andeutung eines solchen Verhaltens gefunden worden, wie es aus einer Zustandsgleichung der Schicht von der Art der Gleichung (160) bei positivem $\mathfrak{a}_w$ für Temperaturen, bei denen $\mathfrak{b}'$ negativ wird, zu folgern ist. Hiernach müßte nämlich die Adsorptionsisotherme anfänglich nach der Dichte- (Druck-) Achse konkav sein und bei größerer Dichte einen Wendepunkt aufweisen. Sichere Beobachtungen dieser Art sind wohl noch nicht gemacht worden[1]. (Abgesehen in Fällen, wo es sich um Kapillarkondensation handelt, wo der Wendepunkt der Isothermen in ganz anderer Weise zu deuten ist.)

Überlegungen der eben angedeuteten Art nehmen keine Rücksicht auf die Wirkung der in der ersten Schicht adsorbierten Moleküle auf die weiter von der Oberfläche entfernten. Die Verhältnisse können ferner — besonders auch bei porösen Körpern — noch durch die Verschiedenartigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche kompliziert werden. Da zuerst die Stellen größten Absolutwertes der Adsorptionsenergie besetzt werden, so wird hier trotz anziehender Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen die differentiale Adsorptionswärme mit zunehmender adsorbierter Menge abnehmen können. Dies würde ferner das oben erwähnte Konkavwerden der Isothermen verhindern oder abschwächen.

Langmuir macht in seiner Arbeit[2]) Ansätze, welche den gegenseitigen Kräften teilweise Rechnung tragen, indem er berücksichtigt, daß die in der ersten Schicht adsorbierten Moleküle auf die entfernteren wirken, so daß, wenn die Kräfte groß genug sind, sich in

[1]) Vgl. Anm. [2]) auf S. 17.
[2]) I. Langmuir, l. c. S. 4 unter [1]).

einer zweiten Schicht Moleküle anlagern können, evtl. auch noch in einer dritten usw. Eine Adsorptionsschicht von mehr als einfach molekularer Dicke wird sich dabei um so eher bilden, je größer im Vergleich zu den Adsorptionskräften die gegenseitigen (anziehenden) Kräfte zwischen den Molekülen sind.

Die diesbezüglichen LANGMUIRschen Überlegungen basieren wieder auf der Annahme bestimmter Stellen, an denen die Adsorption stattfindet, und tragen den gegenseitigen Kräften der in derselben Schicht adsorbierten Moleküle keine Rechnung. Die Überlegungen erfordern ferner die Einführung von Konstanten, welche zwar mit den Kräften zwischen den Molekülen zusammenhängen, von denen sich aber nicht angeben läßt, wie sie zu berechnen und aus dem Experiment abzuleiten wären.

In ganz anderer Weise versuchte POLANYI[1]) den Kräften zwischen den adsorbierten Molekülen Rechnung zu tragen. POLANYI nahm an[2]), daß die *Adsorptionskräfte über Strecken wirken*, welche *groß gegenüber den Dimensionen der Moleküle* sind, und ferner, daß die auf ein Molekül in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche vom Adsorbens ausgeübte Kraft unabhängig von der Temperatur und unabhängig davon ist, ob sich zwischen dem Molekül und der Oberfläche andere Moleküle befinden oder nicht. Auf Grund dieser Annahmen kann er ein „*Adsorptionspotential*" $\varepsilon(z)$ in Abhängigkeit vom Abstande z von der Oberfläche[3]) einführen, welches stets die Arbeit angibt, die infolge der Adsorptionskräfte gewonnen wird[4]), wenn ein Molekül aus unendlicher Entfernung, wo

[1]) M. POLANYI, l. c. S. 70 unter [5]).

[2]) Wir geben hier zunächst eine Darstellung der POLANYIschen Theorie, wie sie den zitierten älteren Arbeiten POLANYIs entspricht. Als dieses Kapitel schon gesetzt war, erhielt der Verfasser durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. POLANYI Einsicht in eine Arbeit von F. GOLDMANN (Dissertation, Berlin 1927), die unter Leitung POLANYIs ausgeführt wurde. In dieser Arbeit wird der Versuch gemacht, das der ursprünglichen POLANYIschen Theorie zugrunde liegende Bild wesentlich zu modifizieren, ohne daß ihre Resultate dadurch geändert werden. Dieses modifizierte Bild nähert sich den hier vertretenen Anschauungen. Wir kommen auf diese GOLDMANNsche Arbeit weiter unten zurück.

[3]) POLANYI setzt keine ebene Oberfläche voraus und betrachtet ε nicht als Funktion des Abstandes z, sondern des „Adsorptionsvolumens" (s. weiter unten). Das ist für uns vorläufig unwesentlich.

[4]) Das „Adsorptionspotential" ist also der Absolutwert des negativen Potentials der Adsorptionskräfte; denn entsprechend der üblichen Definition eines Potentials hat dieses positive Werte, wenn Arbeit geleistet werden muß.

$\varepsilon = 0$ ist, an die Stelle z gebracht wird. Dieses Adsorptionspotential soll über eine endliche Strecke auf den Wert Null abfallen.

Im „Adsorptionsraum", wo ε von Null verschiedene Werte hat, sollen ferner die gewöhnlichen Zustandsgleichungen des Adsorptivs gelten, d. h. die freie Energie eines Mols abzüglich der von den Adsorptionskräften herrührenden freien Energie soll durch dieselbe Funktion von Dichte und Temperatur gegeben sein wie in der homogenen Substanz, wo keine Adsorptionskräfte wirken. Insbesondere soll also auch bei gegebener Temperatur diese freie Energie nur von der Dichte an der betreffenden Stelle, nicht von der Änderung der Dichte mit dem Abstand (dem Dichtegefälle) abhängen. Es ist klar, daß der Abfall des Adsorptionspotentials sich über Strecken ausdehnen muß, welche groß gegenüber den Dimensionen der Moleküle sind, wenn eine solche Behandlungsweise des Problems gerechtfertigt sein soll.

Nehmen wir mit POLANYI diese Voraussetzung — welche unseren bisherigen Überlegungen widerspricht — vorläufig als zutreffend an, so können wir bei gegebenem Verlauf $\varepsilon(z)$ des Adsorptionspotentials unter Zugrundelegung seiner Prämissen die Gleichgewichtsverteilung der Moleküle im Adsorptionsraum bei gegebener Temperatur T und Außendichte n des Gases (Dampfes), und damit auch die adsorbierte Menge auf Grund der Prinzipien der Thermodynamik leicht berechnen.

Dazu betrachten wir[1]) eine gegebene Menge von N Molen des Adsorptivs eingeschlossen in ein Gefäß, dessen Grundfläche die ebene adsorbierende Oberfläche O sei, das überall diesen Querschnitt O und die Höhe h, also das Volumen $V = O \cdot h$ habe[2]). Es sei z der Abstand von der adsorbierenden Oberfläche und T die absolute Temperatur. Für Gleichgewicht wird sich eine bestimmte Ver-

[1]) Die hier gegebene Darstellung weicht von der POLANYIschen ab, indem sie die Anwendung von Kreisprozessen vermeidet und direkt von den allgemeinen Sätzen der Thermodynamik ausgeht. Es ist lediglich Geschmackssache, welche Darstellung man vorziehen will. — Unsere Darstellung setzt der Einfachheit halber eine ebene Oberfläche voraus, was aber für das Prinzipielle der POLANYIschen Theorie in ihrer ursprünglichen Form unwesentlich ist.

[2]) Auf die Form des Gefäßes kommt es natürlich an und für sich gar nicht an, wenn nur die Wandung des Gefäßes nirgends der adsorbierenden Oberfläche so nahe kommt, daß sie in den Bereich des Adsorptionsraumes hineinragt.

teilung der Moleküle einstellen derart, daß die Moldichte der Moleküle vom Abstande z von der Oberfläche abhängt. In größerer Entfernung von der Oberfläche, wo $\varepsilon = 0$ ist, wird die Moldichte einen konstanten Wert n besitzen.

Wollen wir die Gleichgewichtsverteilung finden, so haben wir für eine beliebige Verteilung $n(z)$ der Moldichte die freie Energie zu betrachten und diejenige Verteilung zu suchen, für welche die freie Energie bei konstantem O, V, T, d. h. bei konstantem O, h, T ein Minimum wird.

Gemäß dem Polanyischen Ansatz ist die freie Energie $\bar{f}'$ eines Mols an einer Stelle z, wo das Adsorptionspotential $\varepsilon(z)$ ist, die Moldichte $n(z)$ und die Temperatur T beträgt, gegeben durch:

$$\bar{f}' = \bar{f} - \varepsilon(z), \tag{161}$$

wobei $\bar{f}$ die freie Energie ist, welche das Mol bei der Dichte $n(z)$ und der Temperatur T besitzen würde, wenn keine äußeren Kräfte wirkten. Diese Größe kann (bis auf eine lineare Funktion der Temperatur) angegeben werden, wenn die Zustandsgleichungen des Adsorptivs bekannt sind. Ist eine beliebige Verteilung $n(z)$ gegeben, so ist also auch $\bar{f}'$ eine gegebene Funktion von z, und wir können schreiben:

$$\bar{f}'(z, T) = \bar{f}[n(z), T] - \varepsilon(z). \tag{161a}$$

Die gesamte freie Energie F des Systems wird also für eine beliebige Verteilung $n(z)$:

$$F = O \cdot \int_0^h \bar{f}'(z, T)\, n(z)\, dz = O \cdot \int_0^h \{\bar{f}[n(z), T] - \varepsilon(z)\}\, n(z)\, dz. \tag{162}$$

Die Gleichgewichtsverteilung bestimmt sich daraus, daß bei gegebener Gesamtmolzahl N die freie Energie unter den angegebenen Nebenbedingungen ein Minimum sein muß. D. h. wenn wir auf Stabilitätsfragen keine Rücksicht nehmen, daß die erste Variation der freien Energie gegenüber allen mit den Nebenbedingungen verträglichen Variationen verschwindet.

Die Bedingung konstanter Molzahl lautet:

$$O \cdot \int_0^h n(z)\, dz = N. \tag{162a}$$

Wollen wir das Extremum (Minimum) der freien Energie unter Gültigkeit der Nebenbedingungen finden, so können wir zunächst

den Nebenbedingungen O, V, T konstant einfach dadurch Rechnung tragen, daß wir O, h, T nicht variieren. Der Bedingung (162a) können wir nach den Regeln der Variationsrechnung dadurch genügen, daß wir sie mit einem konstanten, zunächst noch unbekannten Parameter — wir wollen ihn $-\lambda$ nennen — multiplizieren und zu der Funktion unter dem zu variierenden Integral (162) addieren. Dann kann die so erhaltene Funktion unter dem Integral ohne Rücksicht auf die Nebenbedingung variiert werden. So bekommen wir als Gleichgewichtsbedingung (den konstanten Faktor O vor dem Integral lassen wir gleich fort):

$$\delta \int_0^h \{\bar{f}[n(z), T] - \varepsilon(z) - \lambda\}\, n(z)\, dz = 0\,, \tag{163}$$

wobei nun $n(z)$ beliebig variiert werden kann. Also gilt für jeden Abstand z:

$$\bar{f}[n(z), T] + n(z) \left\{\frac{\partial \bar{f}[n(z), T]}{\partial n(z)}\right\}_T - \varepsilon(z) = \lambda.$$

Es ist noch die Bedeutung des konstanten Parameters λ festzustellen. Sie ergibt sich daraus, daß $\varepsilon(z)$ für genügend große z verschwindet. Dort wird dann n von z unabhängig. Nennen wir den konstanten Wert, den die Dichte in großer Entfernung von der Oberfläche hat, n, so bestimmt sich also λ zu:

$$\lambda = \bar{f}(n, T) + n \left\{\frac{\partial \bar{f}(n, T)}{\partial n}\right\}_T.$$

Mithin lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\bar{f}[n(z), T] + n(z) \left\{\frac{\partial \bar{f}[n(z), T]}{\partial n(z)}\right\}_T - \varepsilon(z) = \bar{f}(n, T) + n \left\{\frac{\partial \bar{f}(n, T)}{\partial n}\right\}_T. \tag{164}$$

Aus dieser bestimmt sich bei gegebenem Verlauf $\varepsilon(z)$ des Adsorptionspotentials die gesamte Dichteverteilung für jede Außendichte und Temperatur. Denn es ist $\bar{f}$ eine bestimmte Funktion von Dichte und Temperatur, welche durch die Zustandsgleichungen (die thermische und die kalorische) gegeben ist. (Daß die Zustandsgleichungen $\bar{f}$ nur bis auf eine lineare Funktion der Temperatur zu bestimmen gestatten, spielt dabei keine Rolle, da die dieser un-

bestimmten Funktion entsprechenden Ausdrücke sich in der Gleichgewichtsbedingung auf beiden Seiten herausheben. S. weiter unten.)

Mit der Dichteverteilung ist natürlich auch die pro cm² adsorbierte Menge bestimmt. Sie ergibt sich gemäß ihrer Definition zu:

$$\mathfrak{a} = \int\limits_{z=0}^{\infty} [n(z) - n]\, dz, \tag{165}$$

wo die obere Integrationsgrenze ∞ gesetzt werden kann, da für alle Abstände, für die das Adsorptionspotential verschwindet, der Integrand Null wird.

In Wirklichkeit ist nun der Verlauf $\varepsilon(z)$ des Adsorptionspotentiales nicht bekannt. Nach Polanyi aber läßt sich dieser mit großer Annäherung aus einer einzigen, unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs gemessenen Adsorptionsisotherme berechnen. Um zu erkennen, in welcher Art und Weise das geschehen kann, bringen wir zunächst die Gleichgewichtsbedingung (164) auf eine etwas andere Form, indem wir darin statt n, T die Variablen p, T einführen. Gehen wir zunächst von den Variablen n, T zu den Variablen v, T über, wo $v = 1/n$ das Molekularvolumen bedeutet. Dann gilt:

$$\frac{\partial}{\partial n}\Big[\;\Big] = -v^2 \frac{\partial}{\partial v}\Big[\;\Big].$$

Benutzen wir dies und sehen $\bar{f}$ als Funktion von v, T an, so wird aus (164):

$$\bar{f}[v(z), T] - v(z)\left\{\frac{\partial \bar{f}[v(z), T]}{\partial v(z)}\right\}_T - \varepsilon(z) = \bar{f}(v, T) - v\left\{\frac{\partial \bar{f}(v, T)}{\partial v}\right\}_T. \tag{166}$$

Nun ist:

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial v} = -p\,.$$

Also können wir statt (166) auch schreiben:

$$\bar{f}[v(z), T] + p(z)\, v(z) - \varepsilon(z) = \bar{f}(v, T) + p \cdot v\,, \tag{166a}$$

wo $p(z)$ den Druck bedeutet, wie er sich nach der thermischen Zustandsgleichung des Adsorptivs bei der Temperatur T als zu $v(z)$ gehörig bestimmt.

Für die Größe $\bar{f} + pv$, welche wir das „thermodynamische Potential ζ" nennen wollen, sind nun p, T die natürlichen Variablen. Ist

$$\zeta = \bar{f} + pv\,,$$

so wird für eine beliebige Zustandsänderung:

$$d\zeta = d\bar{u} - T\,d\bar{s} - \bar{s}\,dT + p\,dv + v\,dp\,.$$

Nach dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird dies:

$$d\zeta = v\,dp - \bar{s}\,dT\,;$$

also gilt:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = v; \qquad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -\bar{s}\,. \tag{166b}$$

ζ selbst kann also als Funktion von p berechnet werden zu:

$$\zeta(p, T) = \int^{p} v\,dp + \Psi(T)\,, \tag{167}$$

wo v als Funktion von p einzusetzen ist, wie es durch die Isotherme der Zustandsgleichung für die Temperatur T gegeben ist. $\Psi(T)$ ist eine Funktion der Temperatur allein; diese Funktion kann aus der thermischen Zustandsgleichung nicht bestimmt werden. Bei konstanter Temperatur stellt hiernach $\zeta(p)$ bis auf eine additive Konstante den Flächeninhalt der Isotherme dar.

Mit Hilfe von ζ können wir nun die Gleichgewichtsbedingung (166a) in den Variablen p, T ausdrücken zu:

$$\zeta[p(z), T] - \varepsilon(z) = \zeta(p, T)\,; \tag{168}$$

hierin fällt also die unbestimmt bleibende Funktion $\Psi(T)$ heraus.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet in Worten: *Die Summe von thermodynamischem Potential und dem Potential*[1]) *der äußeren Kräfte (Adsorptionskräfte) ist für Gleichgewicht im ganzen Raume konstant.*

Das Adsorptionspotential $\varepsilon(z)$ wird:

$$\varepsilon(z) = \zeta[p(z), T] - \zeta(p, T)$$

oder nach (167):

$$\varepsilon(z) = \int_{p}^{p(z)} v\,dp\,. \tag{169}$$

Dabei ist die rechte Seite bei gegebenem Außendruck p Funktion der oberen Grenze $p(z)$.

Diese Gleichung verknüpft also bei gegebenem Außendruck p die Größe $\varepsilon(z)$ mit $p(z)$ und damit nach der thermischen Zustands-

[1]) Es stellt $-\varepsilon(z)$ das Potential der Adsorptionskräfte dar, da $\varepsilon(z)$ die Arbeit ist, die *gewonnen* wird, wenn ein Mol aus sehr großer Entfernung an die Stelle z gebracht wird. $\varepsilon(z)$ ist also der Absolutwert dieses negativen Potentials. Wir hatten ihn kurz als „Adsorptionspotential“ bezeichnet.

gleichung auch $\varepsilon(z)$ mit $v(z)$ oder $n(z)$. Die Gültigkeit dieser Gleichung setzt nichts über die Temperatur voraus.

Befindet man sich bei einer *Temperatur unterhalb der kritischen*, so kann es vorkommen, daß bei gegebenem Außendruck p für ein bestimmtes ε, das wir ε' nennen wollen, die Gleichung gerade für den Dampfdruck p_D erfüllt ist, so daß zu ε' zwei Werte der Dichte gehören[1]). Dann wird für alle Abstände z, wo $\varepsilon > \varepsilon'$ ist, $p(z) > p_D$, und für alle z, wo $\varepsilon < \varepsilon'$ ist, $p(z) < p_D$ sein. Nimmt nun, was anzunehmen ist, ε mit wachsendem Abstand z monoton ab, und ist z' der zu ε' gehörige Abstand, dann wird also für alle Abstände $z < z' : p(z) > p_D$; und für alle Abstände $z > z' : p(z) < p_D$ sein, während für $z = z'$ $p(z) = p(z') = p_D$ ist. Der Raum wird daher vom Abstande $z = 0$ bis zum Abstande z' mit Flüssigkeit und für alle Abstände größer als z' mit Dampf erfüllt sein. An der Stelle z' liegt die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf[2]).

Der Wert von ε' und damit auch die Stelle z' der Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf hängt bei gegebener Temperatur vom Außendruck p ab. Je größer der Außendruck p ist, um so kleiner wird nach (169) der Wert von ε' sein, für welchen $p(z) = p_D$ wird. Da ε mit z abnimmt, so heißt das: *Je größer der Außendruck p, bis zu um so größerem z' wird der Adsorptionsraum mit Flüssigkeit erfüllt sein.*

Um nun zu zeigen, in welcher Art und Weise im Prinzip der Verlauf des Adsorptionspotentials $\varepsilon(z)$ aus einer Adsorptionsisotherme $a_T(p)$ unterhalb der kritischen Temperatur bestimmt werden kann, wollen wir zunächst voraussetzen, daß die Temperatur weit unterhalb der kritischen Temperatur liege. Dann kann man für den Dampf bis zum Dampfdruck p_D die thermische Zustandsgleichung der idealen Gase als gültig ansehen. Nach dieser ist:

$$v = \frac{RT}{p}.$$

[1]) Eigentlich drei Werte, von denen aber einer einem instabilen Zustand entspricht.

[2]) Dabei ist also so getan, als ob die Übergangsschicht von der Flüssigkeit zum Dampf unendlich dünn wäre; es ist dann also auch in dem Ausdruck (162) für die gesamte freie Energie der Beitrag der Übergangsschicht vernachlässigt. POLANYI zeigt, daß diese Vernachlässigung für seine Theorie, welche mit relativ sehr dicken Adsorptionsschichten rechnet, keine wesentliche Rolle spielt.

Setzt man dies in (169) ein und integriert, so ergibt sich der Wert ε' von ε, für den $p(z) = p_D$ ist, zu:

$$\varepsilon' = R\,T \log \frac{p_D}{p}. \tag{170}$$

Hieraus kann also ε', d. h. der Wert des Adsorptionspotentials für die Stelle z', an welcher Flüssigkeit und Dampf aneinandergrenzen, bei konstanter Temperatur als Funktion des Druckes p bestimmt werden, da der Dampfdruck p_D bekannt ist.

Um nun das zu ε' gehörige z' zu finden, benutzt man die experimentell bestimmte Adsorptionsisotherme in folgender Weise. Für eine Temperatur, die weit unterhalb der kritischen Temperatur liegt, ist die Dichte des Dampfes (auch des gesättigten) stets sehr klein gegenüber der Dichte der Flüssigkeit. Es kann dann also die Menge Flüssigkeit, welche pro cm² Oberfläche im Raume von $z = 0$ bis z' enthalten ist, mit der pro cm² adsorbierten Menge a identifiziert werden. Ferner kann die Dichte der Flüssigkeit als nahezu unabhängig vom Druck angesehen werden. Ist n_F diese Dichte (in Molen/cm³), so wird also einfach die pro cm² adsorbierte Menge:

$$a = n_F \cdot z'. \tag{171}$$

Ist nun $a_T(p)$, d. h. die Adsorptionsisotherme, gemessen, so ist also auch p als Funktion von z' bekannt; d. h. man weiß bis zu welchem Abstand z' bei gegebenem p der Adsorptionsraum mit Flüssigkeit erfüllt ist. Setzt man diese Funktion $p(z')$ in (170) ein, so bekommt man ε' als Funktion von z', d. h. ε als Funktion von z.

Ist einmal so $\varepsilon(z)$ aus einer Adsorptionsisotherme bestimmt, so kann für alle Temperaturen und Außendichten n unter Benutzung der Zustandsgleichungen des Adsorptivs die Dichteverteilung $n(z)$ aus der Gleichgewichtsbedingung (164) berechnet werden. Mit der Dichteverteilung ist dann auch die adsorbierte Menge gegeben, die nach (165) zu berechnen ist.

Ist, wie das in den Fällen poröser Adsorbentien zutrifft, auf welche die Polanyische Theorie angewendet wurde, *die adsorbierende Oberfläche nicht bekannt*, so kann ε nicht als Funktion von z, sondern nur als Funktion des Volumens $\Phi = z \cdot \Omega$ angegeben werden, wo Ω die adsorbierende Oberfläche eines g Adsorbens ist. Dieses Volumen bedeutet das Volumen, welches zwischen der Oberfläche Ω eines g

Adsorbens und der der Oberfläche im Abstande z parallelen Fläche eingeschlossen ist[1]).

Dann kann nämlich an Stelle von (171) nur die Gleichung benutzt werden:

$$a = \mathfrak{a}\,\Omega = n_F\, z' \,\Omega = n_F \cdot \Phi', \qquad (171\text{a})$$

so daß p mit Hilfe der Adsorptionsisotherme $a_T(p)$ nur als Funktion von Φ, und damit durch Einsetzen in (170) auch ε nur als Funktion von Φ angegeben werden kann. So findet man in der Arbeit von POLANYI nicht die Funktion $\varepsilon(z)$, sondern die Funktion

$$\varepsilon\,(\Phi)$$

als „charakteristische Adsorptionsfunktion" eingeführt und aus einer Adsorptionsisotherme berechnet. Mit Hilfe dieser Funktion und den Zustandsgleichungen des Adsorptivs kann, wenn die Funktion einmal bestimmt ist, $a(p, T)$ oder $a(n, T)$ für alle Temperaturen, d. h. die gesamte thermische Adsorptionsgleichung berechnet werden.

Hierfür ergibt sich jetzt aus (164) zunächst n nicht als Funktion von z, sondern als Funktion von Φ. Weiter bestimmt sich dann nach (165) die adsorbierte Menge a aus:

$$a = \mathfrak{a} \cdot \Omega = \Omega \int_0^\infty [n\,(z) - n]\, d\,z = \int_0^\infty [n\,(\Phi) - n]\, d\,\Phi.$$

Im vorangehenden hatten wir zunächst vorausgesetzt, daß die Temperatur der Adsorptionsisotherme, aus welcher die charakteristischen Adsorptionsfunktion bestimmt wird, *weit* unterhalb der kritischen Temperatur liege. Ist dies nicht der Fall, so können die eingeführten Vereinfachungen (konstante Flüssigkeitsdichte, Vernachlässigung der Dichte des Dampfes neben der Dichte der Flüssigkeit, Gültigkeit der idealen Gasgesetze für den Dampf) nicht mehr gemacht werden, ohne daß man einen in Betracht kommenden Fehler begeht. Dennoch kann man auch dann, wie POLANYI gezeigt hat, für Temperaturen, die noch unterhalb der kritischen

[1]) Bei POLANYI ist dieses Volumen mit φ bezeichnet. Wir wählen zum Unterschied unserer früheren Bezeichnung φ für die Adsorptionsenergie hier den großen Buchstaben Φ.

Wir haben hier der Einfachheit halber wieder eine ebene Oberfläche vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist jedoch nicht notwendig und auch bei POLANYI nicht gemacht. Im Falle nicht ebener Oberfläche bedeutet Φ das Volumen, welches zwischen der Oberfläche von 1 g Adsorbens und einer Fläche konstanten ε eingeschlossen ist.

Temperatur liegen, durch Anwendung von schnell konvergierenden Näherungsverfahren zu einer Bestimmung von $\varepsilon(\Phi)$ kommen. Da es uns hier nur auf das Prinzipielle ankommt, sehen wir davon ab, hierauf einzugehen.

In einer an die POLANYIschen Arbeiten anschließenden Veröffentlichung hat ferner BERENYI[1]) ein Verfahren entwickelt, welches die Bestimmung der charakteristischen Adsorptionsfunktion $\varepsilon(\Phi)$ auch aus einer Adsorptionsisotherme in der Nähe oder nicht allzu weit oberhalb der kritischen Temperatur (nach seinen Angaben bis zu Temperaturen, die etwa das 1,2- bis 1,6fache der kritischen Temperatur sind) durchzuführen gestattet.

Sein Verfahren läuft im wesentlichen darauf hinaus, zunächst die wirkliche Dichteverteilung im Adsorptionsraum durch eine fiktive zu ersetzen, welche dieselbe adsorbierte Menge wie die wirkliche ergibt. Das geschieht derart, daß bis zu einem bestimmten Werte z' von z die Dichte gleich der größtmöglichen Dichte des Adsorptivs angenommen wird, um dort plötzlich auf die Außendichte n anzufallen. Diese größtmögliche Dichte wird z. B. in der VAN DER WAALSschen Gleichung durch das reziproke b gegeben. Für Temperaturen, die nicht allzu weit oberhalb der kritischen liegen, erreicht nämlich das Integral $\int v\,dp$ des steilen Verlaufs der Isotherme wegen erst für sehr hohe Drucke den Wert ε_0 des Adsorptionspotentials an der Oberfläche, so daß dort die Dichte schon nahe ihren größtmöglichen Wert besitzt. Wenn ε nicht zu stark mit der Entfernung abnimmt, wird dieser Wert nahe konstant über eine größere Strecke beibehalten, um dann ziemlich schnell auf die Außendichte abzufallen. Deshalb kann man für die adsorbierte Menge setzen:

$$a = \frac{z'}{b}. \tag{172}$$

Dabei ist also der Abstand z' so zu wählen, daß die fiktive Dichteverteilung dieselbe adsorbierte Menge ergibt wie die wirkliche Verteilung. $1/b$ mißt die größtmögliche Dichte in Mole/cm³.

Ferner ersetzt nun BERENYI die wirkliche Zustandsgleichung des Gases zunächst durch eine fiktive, derart, daß bis zu einem gewissen fiktiven Dampfdruck p_D^* die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases gelten soll, während für alle Drucke, die größer als dieser fiktive Dampfdruck sind, die Dichte konstant gleich $1/b$ sei.

Für diesen fiktiven Dampfdruck gibt dabei BERENYI die „empirische" Formel an[2]):

$$p_D^* = \frac{1}{2}\frac{RT}{b}, \tag{173}$$

[1]) L. BERENYI, l. c. S. 70 unter [6]).

[2]) Bei BERENYI (S. 635 seiner Arbeit) ist angegeben, daß sich das zu z' gehörige ε' (in cal/Mol) berechnet aus:

$$\varepsilon' = 4{,}57 \cdot T\, {}^{10}\log \frac{0{,}14\,T}{p\,b},$$

so daß wird:

$$\varepsilon' = RT \log \frac{p_D^*}{p} = RT \log \frac{1}{2} \frac{RT}{bp}. \quad (174)$$

Diese Gleichung tritt also zunächst an Stelle von (170) und aus dieser und einer Adsorptionsisotherme nicht zu weit oberhalb der kritischen Temperatur rechnet BERENYI mit Hilfe der fiktiven Dichteverteilung nach (172) eine erste Näherung für $\varepsilon(\Phi)$ in derselben Weise aus, wie dies von POLANYI weit unterhalb der kritischen Temperatur geschah. Mit dieser ersten Näherung für $\varepsilon(\Phi)$ kann dann durch sukzessive Approximation $\varepsilon(\Phi)$ in weiteren Näherungen berechnet werden. Wir verzichten darauf, diese Näherungsverfahren zu diskutieren.

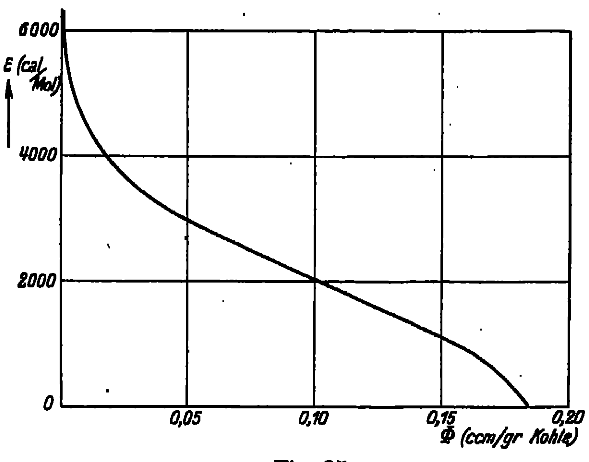


Fig. 25.

Von theoretischem Interesse ist nun vor allem das Resultat, zu welchem die POLANYIsche Theorie für die charakteristische Adsorptionsfunktion $\varepsilon(\Phi)$ führt. Fig. 25 stellt als Beispiel diesen Verlauf dar, wie er sich nach POLANYI aus den TITOFFschen Messungen der Adsorption von CO_2 an Kohle berechnet. Das Adsorptionspotential ε ist in cal/Mol, das Adsorptionsvolumen Φ in cm^3/g Kohle

---

wo p der Gleichgewichtsdruck in cm Hg und b die VAN DER WAALSsche Konstante, gemessen in 22411 cm^3/Mol bedeutet. Rechnet man p in dyn/cm^2 und b in cm^3/Mol um, so findet man statt des Zahlenfaktors 0,14 den Faktor $4{,}19 \cdot 10^7$ erg, was sehr nahe die halbe Gaskonstante ist ($R/2 = 4{,}16 \cdot 10^7$ erg). Geht man ferner zum natürlichen Logarithmus über, so tritt an Stelle von 4,57 der Faktor 1,987 cal $= R$ [cal]. Setzt man also (173) an Stelle von p_D in (170) ein, so erhält man die BERENYIsche Formel in der hier angegebenen Form (174). Es ist uns nicht recht klar wie BERENYI zu seiner „empirischen" Formel kommt. Er gibt an Stelle der hier angeführten übrigens „noch brauchbarere, aber etwas kompliziertere" Formeln an.

angegeben. Da Φ im wesentlichen den Abstand von der Oberfläche mißt (im Falle einer ebenen Oberfläche ist $\Phi = z \cdot \Omega$), so gibt diese Kurve auch im wesentlichen die aus der POLANYIschen Theorie gefolgerte Form des Verlaufs des Adsorptionspotentials als Funktion der Entfernung wieder.

Diese Form widerspricht nun durchaus dem, was man auf Grund unserer allgemeinen Kenntnisse über die Molekularkräfte und insbesondere auf Grund ihrer elektrischen Deutung zu erwarten hat. Einem anfänglichen starken Abfall folgt ein Gebiet größeren Abstandes, in welchem das Adsorptionspotential nahe linear mit der Entfernung[1]) abnimmt, während wir zum mindesten einen Abfall zu erwarten haben, der durch eine höhere negative Potenz des Abstandes gegeben ist. Theoretische Bedenken sprechen aber vor allem wegen der großen Wirkungsweite der vom Adsorbens herrührenden Kräfte, welche die POLANYIsche Theorie in ihrer ursprünglichen Form voraussetzt und voraussetzen muß, wenn sie in ihrer Durchführung einen Sinn haben soll, gegen diese Theorie. Denn es kann die ganze thermodynamische Behandlungsweise nur dann durchgeführt werden, wenn der Abfall des Adsorptionspotentials über Strecken erfolgt, welche groß gegenüber den Dimensionen der Moleküle sind[2]). Dies widerspricht aber allen unseren Kenntnissen über die Molekularkräfte.

Betrachtet man andererseits die Leistungen der POLANYIschen Theorie, wie sie in den zahlreichen von BERENYI durchgerechneten Beispielen zum Ausdruck kommen, so erscheinen diese zunächst frappierend. Zwar ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht ganz so glänzend, wie es BERENYI darstellt. Die Durchsicht der von ihm gegebenen Resultate zeigt, daß Fehler von

[1]) Wenn auch eine Berücksichtigung der Rauhigkeit oder von Höhlungen in der Oberfläche beim Übergang von der $\varepsilon(\Phi)$- zur $\varepsilon(z)$-Kurve die Form der Kurve modifizieren wird, so ist es doch wohl ausgeschlossen, daß bei dem bekannten starken Abfall der Molekularkräfte mit der Entfernung eine solche Form der $\varepsilon(\Phi)$-Kurve resultieren kann.

[2]) Es wird sogar vorausgesetzt, daß die Dicke der Übergangsschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf klein gegenüber den Strecken sei, über welche die Adsorptionskräfte wirken (s. Anmerkung [2]) auf S. 203). — Würde man die obige Voraussetzung fallen lassen, so wäre die freie Energie pro Mol an einer Stelle z nicht nur als von der Dichte an der Stelle, sondern auch als vom Verlauf der Dichte in der Umgebung dieser Stelle abhängig anzusehen, in ähnlicher Weise wie dies in der VAN DER WAALSschen Theorie der Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf geschieht (s. Abschnitt II, Kapitel 2, § 2).

50 und mehr Prozent der theoretischen gegen die beobachteten Werte der adsorbierten Mengen sehr häufig sind, und ein unbefangener Beurteiler wird BERÉNYI wohl kaum darin zustimmen können, daß diese Fehler fast ausschließlich auf Beobachtungsfehler oder auf mangelhafte Kenntnis der Zustandsgleichungen des Adsorptivs zurückzuführen sind. Trotzdem erscheint es sehr auffallend, daß die POLANYIsche Theorie mit relativ guter Annäherung aus einer einzigen Adsorptionsisotherme den Verlauf der ganzen thermischen Adsorptionsgleichung zu berechnen gestattet. (In manchen Fällen benutzt BERÉNYI dazu übrigens nicht nur eine einzige Adsorptionsisotherme; dann nämlich, wenn keine solche vorliegt, die einen für alle Isothermen genügend weiten gemessenen Bereich der adsorbierten Menge umfaßt.)

Der Widerspruch des der ursprünglichen POLANYIschen Theorie zugrunde liegenden Bildes mit unseren allgemeinen Kenntnissen der Molekularkräfte einerseits, die Erfolge dieser Theorie auf der anderen Seite legen es nahe zu vermuten, daß jenes ursprüngliche Bild für das Resultat der Theorie nicht charakteristisch ist. In einer neuen Arbeit von GOLDMANN[1]) wird nun versucht, jenes Bild so zu modifizieren, daß das Resultat der Theorie erhalten bleibt, das ihr zugrunde liegende Bild aber mit unseren allgemeinen Kenntnissen über die Molekularkräfte besser in Einklang gebracht wird.

In jener Arbeit wird zunächst in einer Reihe sorgfältiger Experimentaluntersuchungen über die Adsorption verschiedener Dämpfe an Kohle gezeigt, wieweit die Forderungen der POLANYIschen Theorie erfüllt sind.

Die experimentellen Untersuchungen erstrecken sich einmal auf die Bestimmung von Adsorptionsisothermen einer Reihe von Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen über einen sehr weiten Druckbereich. Das Resultat dieser Bestimmungen wird für jeden Stoff in der Weise zur Darstellung gebracht, daß für die verschiedenen Temperaturen der Ausdruck

$$\varepsilon = RT \log \frac{p_D}{p} \tag{175}$$

[1]) F. GOLDMANN, l. c. S. 197 unter [2]). Der Umstand, daß wir die Besprechung dieser Arbeit in dies bereits im Satz vorliegende Kapitel anfügen mußten, bringt es leider mit sich, daß wir auf sie nur relativ kurz eingehen können.

als Funktion der adsorbierten Menge aufgetragen wird. Man erhält so Kurven, welche in ihrem Verlauf der in der Fig. 25 dargestellten Kurve ähnlich sind. Sie werden in jener Arbeit „*Affinitätskurven*" genannt. Zum Unterschied der Fig. 25 ist also bei ihnen als Abszisse die adsorbierte Menge aufgetragen. Die Affinitätskurven eines Stoffes, welche für die verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, laufen nahe nebeneinander her. Nach dem Resultat der POLANYIschen Theorie müssen aus einer einzigen dieser Kurven alle übrigen desselben Stoffes (am selben Absorbens) berechnet werden können; denn es soll ε nur Funktion des von verflüssigtem Dampf erfüllten Volumens Φ sein. Sieht man zunächst die Flüssigkeitsdichte als mit dem Druck unveränderlich an, so kann gesetzt werden [vgl. (171a)]

$$\Phi = a v, \tag{176}$$

wo v das Molvolumen der Flüssigkeit ist, und es folgt:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_a = \frac{d\varepsilon}{d\Phi}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_a = \frac{d\varepsilon}{d\Phi} a \frac{\partial v}{\partial T}. \tag{177}$$

Andererseits ist:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\right)_T = \frac{d\varepsilon}{d\Phi}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a}\right)_T = \frac{d\varepsilon}{d\Phi} v. \tag{178}$$

Aus (177) und (178) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\right)_T a \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}. \tag{179}$$

Hiernach kann aus *einer* Affinitätskurve in jedem Punkte der Abstand einer benachbarten Affinitätskurve aus der Neigung der Ausgangsaffinitätskurve und dem Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$ der Flüssigkeit, und damit der Verlauf der gesamten benachbarten Kurve bestimmt werden.

Die Prüfung der von der Theorie geforderten Beziehung (179) ergibt, daß sie zwar nicht vollständig, aber doch sehr weitgehend erfüllt ist. Die Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, daß der adsorbierte Dampf, der als komprimierte Flüssigkeit angesehen wird, nicht die normale Flüssigkeitsdichte und einen anderen (bei positivem $\frac{\partial v}{\partial T}$ einen kleineren) Ausdehnungskoeffizienten als die normale Flüssigkeit hat.

Zur Kontrolle dieser Auffassung dienen Versuche, in denen die sog. „Scheindichte“ der Kohle in den betreffenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Bestimmt man nämlich die Dichte der porösen Kohle mit Hilfe der üblichen Auftriebsmethoden, so erhält man nicht die wahre Dichte des Gerüstes der porösen Kohle, sondern eine „Scheindichte“, die größer als die wahre Dichte sein wird; denn die beim Eintauchen der Kohle in die Flüssigkeit in die Hohlräume der Kohle eindringende Flüssigkeit wird infolge der Adsorptionskräfte komprimiert. Die Bestimmung der Scheindichte bei verschiedenen Temperaturen gestattet die Bestimmung eines mittleren Ausdehnungskoeffizienten der in den Hohlräumen enthaltenen Flüssigkeit. Es ergab sich, wie zu erwarten, für Flüssigkeiten mit positivem Ausdehnungskoeffizienten ein kleinerer Wert als der normale. Die Berücksichtigung dieser Tatsache lieferte bei der Berechnung der Affinitätskurven noch bessere Übereinstimmung.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des beim Sättigungsdruck des Dampfes in den Hohlräumen enthaltenen kondensierten Dampfes sollte sich andererseits aus der $\varepsilon(\Phi)$-Kurve bestimmen lassen. Denn diese Kurve gestattet die Berechnung des Druckes und damit des Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von Φ. In diesem Punkte ist keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden. Der beobachtete Ausdehnungskoeffizient ist bedeutend weniger gegenüber dem normalen erniedrigt, als sich aus dieser Berechnung ergibt. Wir halten es für möglich, daß hierfür teilweise die Tatsache verantwortlich gemacht werden kann, daß das letzte Stück der Affinitätskurven nicht mehr einer Adsorption, sondern schon einer Kapillarkondensation entsprechen dürfte. Polanyi selbst aber ist der Ansicht, daß bei den Goldmannschen Versuchen auch das letzte Stück der Kurven einer wahren Adsorption entspricht.

Die Vorstellungen, welche zu den in dieser Arbeit weitgehend bestätigten Resultaten der Polanyischen Theorie führen, werden nun gegenüber dem früheren Bilde in der Weise modifiziert, daß für die Abnahme des Adsorptionspotentials mit zunehmendem Φ weniger die Abnahme des Potentials mit der Entfernung von der Oberfläche, als vielmehr vornehmlich die Verschiedenheit der verschiedenen Stellen der Oberfläche verantwortlich gemacht wird. Es soll sich hiernach der Dampf zunächst an den Stellen größten Adsorptionspotentials

zu kleinen „Flüssigkeitsinseln" kondensieren. Mit wachsendem Druck des Dampfes breiten sich diese Inseln auch über Stellen mit kleinerem Adsorptionspotential aus, bzw. es entstehen dort neue Inseln. Es ist klar, daß diese Vorstellung ebenso mit der mathematischen Formulierung der Theorie und also auch mit ihrem Resultat in Einklang zu bringen ist, wie die Annahme einer kontinuierlichen Abnahme des Potentials mit der Entfernung von der Oberfläche. Die neue Vorstellung nähert sich weitgehend den Vorstellungen, welche eine geringe Wirkungsweite der Adsorptionskräfte voraussetzen.

Es ist aber nicht zu verkennen, daß auch bei der neuen Darstellung dem Verständnis des Bildes noch Schwierigkeiten entgegenstehen. Denn man hat zu erwarten, daß die Verschiedenheit der verschiedenen Stellen der Oberfläche sich über Strecken von molekularen Dimensionen bemerkbar macht. Inwiefern man daher die kondensierten Flüssigkeitsinseln als Flüssigkeit behandeln darf, die unter der Einwirkung stetig veränderlicher Potentialkräfte steht, und für deren Inneres die normalen Zustandsgleichungen der Flüssigkeit gelten sollen, ist nicht recht zu verstehen. Andererseits sind gerade diese Voraussetzungen für das Ergebnis der Theorie notwendig.

Eine allseitig befriedigende Theorie, welche die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen berücksichtigt, existiert also bisher nicht, und die Ausarbeitung einer solchen dürfte auch großen Schwierigkeiten begegnen. Wir können deshalb hier auch keine weitergehenden Entwicklungen für diese Berücksichtigung geben, sondern wollen nur noch eine rohe Abschätzung versuchen, welche uns zeigen soll, wie groß etwa der Druck eines Dampfes sein muß, damit sich an der Oberfläche des Adsorbens eine zweite Molekülschicht anlagert.

Dazu gehen wir davon aus, daß wir die Adsorptionskräfte als gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ansehen und eine Abhängigkeit der Adsorptionsenergie φ vom Abstande z annehmen, etwa in der Art und Weise, wie wir sie für den NaCl-Kristall berechneten. In jenem Falle (s. Tabelle 6, S. 126) nimmt die Energie $U_{\mu, E}$ oder $U_{\Theta, E}$ z. B. von ihrem Werte bei der Berührung eines Moleküls über die Strecke eines Moleküldurchmessers etwa auf den hundersten Teil ab (vgl. etwa die Werte der Energien für $z = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ und $z = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm). Es beträgt also für die zweite Molekülschicht die Adsorptionsenergie nur noch etwa den hundertsten Teil wie für

die erste Schicht. Für die zweite Schicht wird es aber nun nicht nur darauf ankommen, wie groß die Energie gegen das Adsorbens ist, sondern auch wie groß die Energie gegen die Moleküle der ersten Schicht ist. Um dieser Energie und der gegenseitigen Energie der in einer Schicht befindlichen Moleküle Rechnung zu tragen, wollen wir so tun, als ob wir wie in der ursprünglichen POLANYIschen Darstellung die Verteilung der Moleküle im Felde des Adsorbens mit Hilfe der Zustandsgleichungen nach der Thermodynamik berechnen könnten. Es ist klar, daß wir mit diesem Ansatz bei dünnen Schichten im allgemeinen zu große Schichtdicken abschätzen werden. Denn es wird infolge der gegenseitigen Anziehung zwischen den Molekülen mehr Arbeit gewonnen, wenn ein Molekül aus dem Dampfe in eine homogene Phase großer Ausdehnung überführt wird, als wenn es in eine dünne Schicht von derselben Dichte wie die homogene Phase überführt wird. Bei dem erwähnten Ansatz rechnen wir aber für diese Arbeit den Wert, der für die Überführung in die homogene Phase Gültigkeit hat.

Auf Grund dieses Ansatzes lautet die Bedingung für die Gleichgewichtsverteilung wie bei POLANYI:

$$\zeta\,[p\,(z), T] - \varphi\,(z) = \zeta\,(p, T]\,.$$

An der Stelle z, wo bei gegebenem p, T sich $p\,(z)$ gleich dem Dampfdruck bestimmt, wird dann die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf liegen. Wir fragen nun: Um welchen Betrag Δp muß sich der Außendruck p vom Dampfdruck p_D unterscheiden, damit zu einem gegebenen kleinen $\varphi(z)$ gerade die Grenze Flüssigkeit-Dampf gehört, d. h. $p\,(z) = p_D$ ist.

Ist $\varphi(z)$ klein genug[1]), so wird auch Δp klein sein. Setzen wir $p = p_D + \Delta p$, so können wir also die rechte Seite entwickeln und schreiben:

$$\zeta\,(p_D, T) - \varphi\,(z) = \zeta\,(p_D, T) + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T \Delta p\,.$$

So erhalten wir:

$$\Delta p = -\,\varphi\,(z) \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T}\,.$$

[1]) Es muß $\varphi(z)$ klein gegen RT sein, damit diese Entwicklung möglich ist. Das wird für die zweite Schicht nach unserer Annahme über $\varphi(z)$ für praktisch in Betracht kommende Temperaturen zutreffen.

Nun ist [s. (166b)]:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = v_D$$

das Molvolumen des gesättigten Dampfes, da von der Stelle des Dampfdruckes entwickelt wurde, und also folgt:

$$\Delta p = -\frac{\varphi(z)}{v_D}.$$

Ist die Temperatur genügend weit unter der kritischen, dann können wir den Dampf bis zur Sättigung als ideal ansehen und bekommen so für die relative Änderung des Druckes[1]):

$$\Delta p = -\frac{\varphi(z)}{RT} p_D.$$

Es liegt also die Stelle zwischen Flüssigkeit und Dampf an der Stelle der Energie $\varphi(z)$, wenn der Außendruck um den Betrag

$$\frac{\varphi(z)}{RT} p_D$$

unter dem Dampfdruck p_D liegt.

Wollen wir nun wissen, bei welchem Druck sich die zweite Schicht anlagert, so müssen wir den dieser Schicht entsprechenden Wert von $\varphi(z)$ kennen. Für die erste Schicht sei $\varphi(z)$ von der Größenordnung 5000 cal, für die zweite Schicht etwa 100mal kleiner, also etwa 50 cal. Wir würden mithin für Temperaturen, die genügend weit unter der kritischen liegen, für die zweite Schicht etwa erhalten:

$$\Delta p = -\frac{50}{RT} p_D,$$

wo R in cal zu messen ist. Für $T = 300°$ würde also z. B., vorausgesetzt, daß ein Stoff vorliegt, dessen kritische Temperatur genügend weit über 300° liegt, hiernach die zweite Molekülschicht angelagert sein, wenn:

$$\Delta p \cong -\frac{50}{600} \cong -\frac{1}{12} p_D,$$

[1]) Diese Formel läßt sich auch direkt durch Entwicklung von

$$\varphi(z) = -RT \log \frac{p}{p_D}$$

für kleine $\varphi(z)/RT$ gewinnen.

d. h. wenn der Druck um den zwölften Teil des Dampfdruckes unter dem Dampfdruck liegt. Für die dritte Schicht würden wir Werte für Δp erhalten, welche ebensovielmal kleiner als der Wert für die zweite Schicht sind, als dies für die entsprechenden Energien der Fall ist. Fällt also die Energie von der zweiten Schicht auf die dritte wieder etwa auf den hundertsten Teil ab, so wäre für die dritte Schicht unter denselben Umständen etwa:

$$\Delta p \cong -\frac{1}{1200} p_D .$$

Für Temperaturen, welche nicht sehr weit von der kritischen entfernt sind, würde die Anlagerung schon bei kleineren Drucken erfolgen als hier berechnet wurde, da dann der Dampf nicht mehr als ideales Gas betrachtet werden kann.

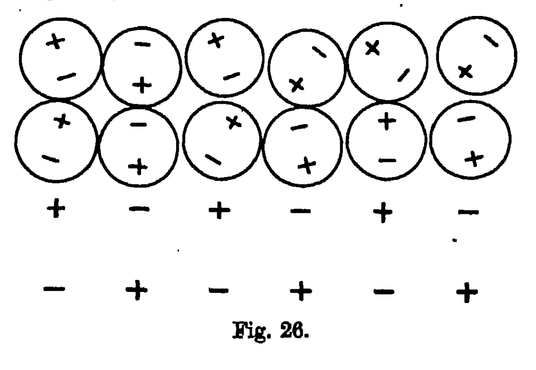


Fig. 26.

Die vorstehenden Überlegungen können natürlich aus verschiedenen Gründen nur als ganz rohe Schätzungen angesehen werden. Jedenfalls aber zeigen sie, wie weit sich die wirklichen Verhältnisse von dem der ursprünglichen Polanyischen Theorie zugrunde liegenden Bilde entfernen müssen.

Die eben ausgeführte Abschätzung ging davon aus, für das Adsorptiv die gewöhnliche Zustandsgleichung im Adsorptionsraum als gültig anzusehen. Sie setzte ferner voraus, daß das Adsorptionspotential eines im Abstand der zweiten Schicht befindlichen Moleküls denselben Wert hat, gleichgültig, ob die darunterliegende Schicht besetzt ist oder nicht.

Es lassen sich nun Fälle denken, wo die Anlagerung der zweiten Schicht doch leichter erfolgen kann, als man nach den obigen Entwicklungen erwarten könnte. Hat man es z. B. mit Dipolmolekülen zu tun, welche in der ersten Schicht durch die Adsorptionskräfte orientiert sind, dann könnten diese an der Oberfläche eines aus Ionen aufgebauten Kristalls etwa in der Weise orientiert sein, wie das die Fig. 26 andeutet.

Es ist klar, daß dann ein Molekül an einer Stelle im Abstand der zweiten Schicht eine größere Energie besitzen wird, wenn die erste Schicht besetzt ist, als wenn das nicht der Fall ist, da durch die gezeichnete Orientierung der Dipole das Feld dort verstärkt wird. Dieser Verstärkung ist dann in der oben ausgeführten Abschätzung bei Zugrundelegung der gewöhnlichen Zustandsgleichung nicht genügend Rechnung getragen. Es werden sich auch noch die Moleküle in der zweiten Schicht orientiert anlagern können, aber die Orientierungskräfte werden für die zweite Schicht schon viel schwächer sein als für die erste. Für die dritte Schicht wird dies in noch viel höherem Maße gelten, und so wird bald die Grenze eintreten, in der bei gegebenem, nahe unter dem Sättigungsdruck gelegenen Druck sich keine weitere Schicht mehr anlagern wird. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß die Anlagerung von Molekülen in den oberen Schichten die Bindung der darunterliegenden Schichten lockert.

Natürlich würde ein derartiges Bild für das Zustandekommen mehrerer Moleküle dicker Schichten ganz von dem der ursprünglichen Polanyischen Theorie zugrunde liegenden Bilde abweichen.

Wollte man die obigen Überlegungen quantitativ fassen, so käme es wesentlich auf die Struktur der Oberfläche des Adsorbens sowie auch auf die Größe und Form der Moleküle des Adsorptivs an. Außerdem würde man noch auf die Polarisierbarkeit der Moleküle Rücksicht zu nehmen haben, die im Falle der Dipolmoleküle im Sinne einer Vergrößerung des permanenten Dipols wirken würde.

Schließlich könnte man sich vielleicht dickere Schichten auch noch dadurch zustande kommend denken, daß die Wand des Adsorbens durch Ionen des Adsorptivs oder durch Verunreinigungen als Ganzes aufgeladen wird, so daß das elektrische Feld der geladenen Oberfläche weiter reicht, als es für eine elektrisch neutrale Wand der Fall ist.

Die Existenz großer Schichtdicken ist oft auf Grund von Experimenten behauptet worden[1]). In vielen Fällen handelt es sich dabei allerdings um eine nicht einwandfreie Deutung der Versuchsresultate. So sind Versuche mit fein porösem Material, Pulvern, auch dicht-

---

[1]) Z. B.: Pettijohn, Journ. Amer. Chem. Soc. *41*, 477. 1919; M. H. Evans u. H. J. George, Pr c. Roy. Soc. (A) *103*, 190. 1923. Dort auch weitere Literatur.

gelagerten Folien oder Fasern zur Entscheidung der Frage nach der Dicke der Adsorptionsschichten durchaus ungeeignet. Nicht nur wegen der Schwierigkeit, die adsorbierende Oberfläche einwandfrei zu bestimmen; vielmehr spielen in diesen Fällen neben den Adsorptionskräften Kapillaritätswirkungen eine bestimmende Rolle, wie das im Abschnitt „Kapillarkondensation" näher zu besprechen sein wird.

Ungeeignet sind auch Fälle, wo eine Lösung des Adsorptivs im Adsorbens oder in dessen äußeren Schichten stattfinden kann, wie das z. B. bei der Aufnahme von Wasser durch Glas oder Wolle usw. der Fall ist.

§ 6. Adsorption von Gasgemischen.

Am Schlusse dieses Kapitels mögen noch einige Bemerkungen über die Adsorption von Gasgemischen Platz finden. Die Zahl der Untersuchungen hierüber ist nicht groß, insbesondere liegen bis jetzt kaum systematische Experimentaluntersuchungen hierüber vor. Wir werden uns deshalb hierüber kurz fassen.

Wir setzen voraus, daß die miteinander gemischten Gase nicht miteinander chemisch reagieren. Ebenso natürlich, daß keine chemische Reaktion der Gase mit dem Adsorbens stattfindet.

Was dann zunächst die Phänomenologie und Thermodynamik der Adsorption von Gasgemischen anlangt, so ist dazu nicht viel Neues zu sagen. Die Definition der adsorbierten Mengen der einzelnen Gase kann genau so vorgenommen werden, als wenn jedes Gas allein vorhanden wäre. Die für ein reines Gas aufgestellten thermodynamischen Beziehungen lassen sich relativ leicht für ein Gemisch von Gasen verallgemeinern. Wir sehen davon ab, diese Verallgemeinerung hier vorzunehmen. Wir wollen uns vielmehr auf eine Übertragung der kinetischen Betrachtungen, wie sie im zweiten Paragraphen dieses Kapitels für ein reines Gas angestellt wurden, für den Fall eines aus zwei Gasen bestehenden Gasgemisches beschränken. Jene Betrachtungen betrafen den Einfluß der Raumversperrung in der Adsorptionsschicht. Von einer Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen sehen wir mithin ab.

Wir nehmen also an, wir hätten zwei Gase, die wir durch die Indizes I und II charakterisieren wollen. Das Adsorbens besitze nur eine Sorte von Stellen, an denen Adsorption stattfindet. An jeder Stelle soll stets nur ein Molekül, entweder vom Gase I oder vom Gase II, Platz finden können. Ein Molekül der Sorte I habe dort die Energie $-\varphi_{\mathrm{I}}^*$, ein Molekül der Sorte II die Energie $-\varphi_{\mathrm{II}}^*$. (φ_{I}^* und φ_{II}^* sind also die Absolutwerte der negativen potentiellen Energien.) Da im allgemeinen die Reichweiten der Energien für beide Gase verschieden sein können, sei ferner die Stelle für das Gas I durch das Volumen v_{I}^*, für das Gas II durch das Volumen v_{II}^* charakterisiert. Das Gesamtvolumen des Systems sei V, die Oberfläche des Adsorbens O. Die Anzahl der adsorbierenden Stellen sei insgesamt Z^*, pro cm² Oberfläche seien also

$$\mathfrak{z}^* = \frac{Z^*}{O}$$

Stellen vorhanden. Haben wir insgesamt N_{I}^* Moleküle vom Gase I und N_{II}^* Moleküle vom Gase II, dann fragen wir nach der Gleichgewichtsverteilung, die durch die Anzahlen

$$N_{\mathrm{I}a}^*,\ N_{\mathrm{II}a}^*,\ N_{\mathrm{I}f}^*,\ N_{\mathrm{II}f}^*$$

charakterisiert sei.

Im Gleichgewicht sind also $N_{\mathrm{I}a}^* + N_{\mathrm{II}a}^*$ Stellen besetzt und

$$Z^* - (N_{\mathrm{I}a}^* + N_{\mathrm{II}a}^*).$$

Stellen frei.

Greifen wir ein bestimmtes Molekül der Sorte I heraus und fragen nach den Wahrscheinlichkeiten $w_{\mathrm{I}a}$, $w_{\mathrm{I}f}$ dafür, daß wir es in einem bestimmten Moment adsorbiert bzw. frei finden, so gilt nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Satz:

$$\frac{w_{\mathrm{I}a}}{w_{\mathrm{I}f}} = \frac{[Z^* - (N_{\mathrm{I}a}^* + N_{\mathrm{II}a}^*)]\, v_{\mathrm{I}}^*\, e^{\frac{\varphi_{\mathrm{I}}^*}{kT}}}{V}. \tag{181}$$

Ebenso gilt für ein bestimmtes Gasmolekül der Sorte II für die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten:

$$\frac{w_{\mathrm{II}a}}{w_{\mathrm{II}f}} = \frac{[Z^* - (N_{\mathrm{I}a}^* + N_{\mathrm{II}a}^*)]\, v_{\mathrm{II}}^*\, e^{\frac{\varphi_{\mathrm{II}}^*}{kT}}}{V}. \tag{181a}$$

Da die Wahrscheinlichkeiten w_{Ia}, w_{If} für jedes Molekül der Sorte I und die Wahrscheinlichkeiten w_{IIa}, w_{IIf} für jedes Molekül der Sorte II gleich sind, so gilt:

$$\frac{w_{Ia}}{w_{If}} = \frac{N^*_{Ia}}{N^*_{If}}; \qquad \frac{w_{IIa}}{w_{IIf}} = \frac{N^*_{IIa}}{N^*_{IIf}}.$$

Setzen wir dies in (181) und (181a) ein, beziehen alle Größen auf ein Mol statt auf ein Molekül, berücksichtigen, daß

$$\frac{N_{If}}{V} = n_I, \qquad \frac{N_{II}}{V} = n_{II},$$

wo n_I und n_{II} die Moldichten im Gasraum sind, und dividieren beiderseits durch die Oberfläche, so ergeben sich für die beiden pro cm² adsorbierten Mengen $\mathfrak{a}_I = \frac{N_{Ia}}{O}$, $\mathfrak{a}_{II} = \frac{N_{aII}}{O}$ die beiden Gleichungen:

$$[\mathfrak{z} - (\mathfrak{a}_I + \mathfrak{a}_{II})]\, v_I\, e^{\frac{\varphi_I}{RT}} = \frac{\mathfrak{a}_I}{n_I},$$

$$[\mathfrak{z} - (\mathfrak{a}_I + \mathfrak{a}_{II})]\, v_{II}\, e^{\frac{\varphi_{II}}{RT}} = \frac{\mathfrak{a}_{II}}{n_{II}}.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$v_I\, e^{\frac{\varphi_I}{RT}} = \omega_I; \qquad v_{II}\, e^{\frac{\varphi_{II}}{RT}} = \omega_{II},$$

und lösen die Gleichungen nach $\mathfrak{a}_I$, $\mathfrak{a}_{II}$ auf, so ergibt sich:

$$\mathfrak{a}_I = \mathfrak{z}\,\frac{\omega_I n_I}{1 + \omega_I n_I + \omega_{II} n_{II}}, \tag{182}$$

$$\mathfrak{a}_{II} = \mathfrak{z}\,\frac{\omega_{II} n_{II}}{1 + \omega_I n_I + \omega_{II} n_{II}}. \tag{183}$$

Dieses Resultat sei kurz diskutiert. Zunächst wird in den Gebieten der Dichten n_I, n_{II}, wo $\omega_I n_I \ll 1$ *und* $\omega_{II} n_{II} \ll 1$ ist, d. h. wo beide Gase, wenn sie allein vorhanden wären, so adsorbiert würden, daß Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte bestände, näherungsweise gelten:

$$\mathfrak{a}_I = \mathfrak{z}\,\omega_I n_I; \qquad \mathfrak{a}_{II} = \mathfrak{z}\,\omega_{II} n_{II}.$$

Die Gase werden also so adsorbiert, als ob jedes von ihnen allein vorhanden wäre. Die Abweichungen hiervon werden sich bemerkbar machen, sobald auch nur für eines der beiden Gase ωn nicht mehr klein gegen 1 ist.

Ist die Dichte des einen Gases, z. B. des Gases I, so groß, daß $\omega_I n_I$ nicht klein gegen 1 ist, es also allein nicht mehr gemäß dem Proportionalitätsgesetz adsorbiert würde, während die Dichte des anderen Gases II noch so klein ist, daß $\omega_{II} n_{II} \ll 1$, dann gilt näherungsweise:

$$\mathfrak{a}_I = \mathfrak{z} \frac{\omega_I n_I}{1 + \omega_I n_I}; \qquad \mathfrak{a}_{II} = \mathfrak{z} \frac{\omega_{II} n_{II}}{1 + \omega_I n_I},$$

d. h. das Gas I wird dann also nahe so adsorbiert, als wenn es allein vorhanden wäre, während das Gas II schwächer adsorbiert wird: es wird durch das Gas I „verdrängt". Mit wachsender Dichte n_I des Gases I nähert sich $\mathfrak{a}_I$ bei konstantem n_{II} seinem Sättigungswerte $\mathfrak{z}$, während $\mathfrak{a}_{II}$ gegen Null geht. Wie schnell dies der Fall ist, hängt bei gegebener Gasdichte n_{II} wesentlich vom Verhältnis $\frac{\omega_{II}}{\omega_I}$ ab, welches gewissermaßen das Verhältnis der Adsorbierbarkeiten der beiden Gase mißt. Je stärker adsorbierbar das Gas II gegenüber dem Gas I ist, um so langsamer wird es (bei gleicher Dichte n_{II}) vom Gase I verdrängt.

Der allgemeine Fall, wo sowohl $\omega_I n_I$ wie $\omega_{II} n_{II}$ nicht klein gegen 1 ist, wird eben durch (182) und (183) dargestellt. Jedes der Gase wird schwächer adsorbiert, als ob es allein vorhanden wäre.

Es liegen, wie erwähnt, nur wenige Versuche vor, welche die Adsorption von Gasgemischen behandeln[1]). Systematische Versuche, die aber auch noch einer Erweiterung bedürfen, sind von Magnus und Roth[2]) mit einer von Lorenz[3]) herrührenden Methode, welche strömendes Gas anwendet, über die Adsorption von Wasserstoff-Kohlendioxyd-Gemischen an Kohle ausgeführt worden. Diese Methode hat vor allem den Vorteil, daß ein schnelleres Einstellen des Gleichgewichts als im ruhenden Gas erreicht wird.

Die genannten Autoren untersuchten *bei konstantem Gesamtdruck des Gemisches* die Abhängigkeit der einzelnen adsorbierten Mengen der beiden Gase von der Zusammensetzung des Gemisches. Sie

[1]) Orientierende Versuche von J. F. Homfray, Zs. f. phys. Chem. *74*, 129; W. Hempel u. G. Vater, Zs. f. Elektrochem. *18*, 724. 1922; F. Bergter, Ann. d. Phys. (4) *37*, 472. 1912.

[2]) A. Magnus u. H. Roth, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. *150*, 311. 1926.

[3]) R. Lorenz u. E. Wiedbrück, ibid. *134*, 251. 1924.

fanden für jedes der beiden Gase bei kleinem Partialdruck Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Partialdruck, welche für CO_2 bis zu um so höheren Partialdrucken erfüllt war, je höher die Temperatur war. Für den Wasserstoff hingegen ergab sich das merkwürdige, mit unseren obigen Entwicklungen im Widerspruch stehende, Resultat, daß mit steigendem Partialdruck zunächst die adsorbierte H_2-Menge zwar annähernd proportional zunimmt, dann aber durch ein Maximum geht und wieder abnimmt. Dieses Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur zu kleineren Partialdrucken. Es sieht also so aus, als ob durch die Anwesenheit größerer adsorbierter CO_2-Mengen die Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff erhöht ist, um mit abnehmender CO_2-Menge zu sinken. Dies erscheint sehr merkwürdig, weist aber vielleicht darauf hin, daß die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Moleküle eine wesentlichere Rolle spielt und die alleinige Berücksichtigung der Raumversperrung nicht genügt, um das Verhalten zu erklären. In ähnlicher Richtung weist übrigens auch schon eine Beobachtung von BERGTER[1]) hin, wonach bei der Adsorption von Luft an Kohle in dem untersuchten Druckgebiet (etwa 0 bis 1 mm Hg bei 0°) die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegenüber dem Stickstoff durch Anwesenheit des Sauerstoffs vergrößert wird.

Es scheint uns aber verfrüht, hieran theoretische Überlegungen knüpfen zu wollen, ehe umfangreicheres experimentelles Material vorliegt. Vor allem müßte hierfür nicht nur das Verhalten des Gemisches, sondern auch der darin enthaltenen Gase für sich genau bekannt sein und Untersuchungen auch über die Abhängigkeit vom Gesamtdruck des Gemisches vorliegen. Bei Gasgemischen wird man außerdem auch darauf zu achten haben, daß in der Adsorptionsschicht chemische Reaktionen der Gase untereinander eintreten können, auf die man für die isoliert vorhandenen freien Gase nicht zu achten braucht. In dem von MAGNUS untersuchten Falle ist allerdings kaum anzunehmen, daß eine Reaktion zwischen CO_2 und H_2 in der Adsorptionsschicht eintritt; ebensowenig dürften in dem untersuchten Temperaturbereich chemische Reaktionen der adsorbierten Gase mit der Kohle in Betracht kommen.

[1]) Siehe Anm. 1 auf Seite 220.

II. Abschnitt: Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten. Benetzung fester Körper durch Flüssigkeiten.

I. Kapitel.

Thermodynamik der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf.

Im vorigen Kapitel haben wir darauf hingewiesen, daß die Aufnahme von Dämpfen durch poröse Körper bei höheren Drucken wesentlich in einem Ausfüllen der sehr feinen Hohlräume dieser Körper mit kondensiertem Dampf besteht. Es wird also einmal die Flüssigkeit an die Wände dieser Hohlräume grenzen und weiter eine zweite Grenzfläche zwischen dieser Flüssigkeit und dem Dampf auftreten.

Um die allgemeinen Grundlagen für die Theorie der Kapillarkondensation parat zu haben, ist es daher angezeigt, zunächst die allgemeinen thermodynamischen Grundlagen für die Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf zu behandeln. Ferner müssen wir die Erscheinungen betrachten, welche auftreten, wenn fester Körper, Dampf und Flüssigkeit aneinandergrenzen, d. h. die Erscheinungen der „Benetzung".

Dies soll — unter Beschränkung auf reine Flüssigkeiten — im vorliegenden zweiten Abschnitt geschehen.

Wir werden weiter in diesem Abschnitt auch auf die molekularen Theorien der Oberflächenspannung eingehen, die weiter als die rein thermodynamischen Theorien reichen, aber dies nur so weit, als wir es für unsere Zwecke für nötig erachten.

§ 1. Thermodynamik der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf bei ebener Begrenzungsfläche.

Wir wenden uns zunächst zur Betrachtung der Erscheinungen an er Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf; dabei wollen wir zuerst eine ebene renzfläche betrachten.

Wir denken uns ein System, bestehend aus einer flüssigen und ner dampfförmigen Phase eines chemisch einheitlichen Stoffes im leichgewicht bei der Temperatur T. Das Volumen der dampfirmigen Phase sei V', das der flüssigen Phase V'', das Gesamtolumen des Systems also:

$$V = V' + V''.$$

eide Phasen sollen in der ebenen Grenzfläche von der Größe O neinandergrenzen. Das System stehe nicht unter der Einwirkung on Volumkräften, wie z. B. der Schwere[1]).

Es sei U' die Energie, welche die Dampfphase vom Volumen V' ätte, wenn sie nicht an die Flüssigkeit grenzte, sondern sich jeneits der Grenzfläche ebenfalls Dampf befände. Ebenso sei U'' die nergie, welche die flüssige Phase vom Volumen V'' hätte, wenn e nicht an Dampf grenzte, sondern sich jenseits der Grenzfläche benfalls Flüssigkeit befände. Bei dem betrachteten System grenzen un Dampf und Flüssigkeit aneinander, und deshalb wird die Gesamtnergie des Systems nicht einfach die Summe von U' und U'' sein, ondern sich davon unterscheiden. Die Tatsache nun, daß der Überang von Flüssigkeit zu Dampf über Strecken erfolgt, welche klein ind gegenüber der in der Regel vorhandenen Ausdehnung der beien Phasen senkrecht zur Begrenzungsfläche, gestattet diesem Interschied nach GIBBS in einfacher Weise Rechnung zu tragen. m Innern des Dampfes, d. h. in Entfernungen von der Oberfläche, elche groß gegenüber der Dicke der Übergangsschicht sind, wird ie Beschaffenheit des Dampfes homogen sein, und Entsprechendes ird für das Innere der Flüssigkeit gelten. Es werden dort also onstante Energiedichten (Energie pro cm^3) u' bzw. u'' herrschen nd nur in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche wird die Energie-

[1]) Wir wollen hier und im folgenden überall die Einwirkung der Schweraft in unseren Überlegungen ausschalten, da ihre Berücksichtigung zur Geinnung der abzuleitenden Beziehungen nur einen Umweg bedeutet.

dichte von diesen Werten abweichen. Befände sich das Volumen V' ganz im Innern von Dampf, so wäre die Energie des Dampfes:

$$U' = u'V', \tag{184}$$

und ebenso wäre die Energie der Flüssigkeit, wenn sie sich ganz im Innern von Flüssigkeit befände:

$$U'' = u''V''. \tag{185}$$

Die Gesamtenergie des wirklichen Systems wird sich darstellen lassen durch:

$$U = U' + U'' + \mathfrak{U}, \tag{186}$$

wo $\mathfrak{U}$ den „Energieüberschuß" über $U' + U''$ bedeutet, der davon herrührt, daß Flüssigkeit und Dampf aneinander grenzen. Es ist klar, daß jeder cm² der Grenzfläche zu $\mathfrak{U}$ gleich viel beiträgt, so daß wir eine Flächendichte $\mathfrak{u}$ des Energieüberschusses definieren können durch:

$$\mathfrak{u} = \frac{\mathfrak{U}}{O}$$

und somit die gesamte Energie des Systems schreiben können[1]):

$$U = u'V' + u''V'' + \mathfrak{u}O. \tag{188}$$

In ganz analoger Weise kann für die Entropie S des Systems geschrieben werden:

$$S = S' + S'' + \mathfrak{S} \tag{189}$$

oder

$$S = s'V' + s''V'' + \mathfrak{s} \cdot O, \tag{190}$$

wo S', S'', s', s'', $\mathfrak{s}$ entsprechende Bedeutungen haben.

Ebenso haben wir für die freie Energie $F = U - TS$ des Systems den Ansatz:

$$F = F' + F'' + \mathfrak{F} \tag{191}$$

oder

$$F = f'V' + f''V'' + \mathfrak{f} \cdot O \tag{192}$$

---

[1]) Hierzu ist zu bemerken, daß die Werte von V', V'' und damit von $\mathfrak{u}$ davon abhängen werden, wohin wir innerhalb der Übergangsschicht die „mathematische Grenzfläche" gelegt denken. Wenn man aber verlangt, daß diese Fläche so gelegt zu denken ist, daß die Masse des Systems sich aus $\varrho'V' + \varrho''V''$ richtig berechnet (ϱ', ϱ'' die Dichten im Innern der Phasen), so ist damit V', V'' und $\mathfrak{u}$ eindeutig bestimmt. Wir setzen eine solche Lage der Fläche stets voraus.

mit den freien Energiedichten

$$f' = u' - Ts', \; f'' = u'' - Ts'' \qquad (193)$$

sowie

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{u} - T\mathfrak{s}. \qquad (193\,a)$$

Die Größen u', s', f' hängen nur vom Zustand im Innern des Dampfes, also etwa von der im ganzen System konstanten Temperatur T und dem Druck p' des Dampfes ab. Ebenso hängen die Größen u'', s'', f'' nur vom Zustand im Innern der Flüssigkeit, also etwa von der Temperatur T und dem Druck p'' in der Flüssigkeit ab. Bei ebener Begrenzungsfläche müssen nun die beiden Drucke einander gleich sein[1]):

$$p' = p'' = p_D,$$

wo der in beiden Phasen gleiche Druck p_D der Dampfdruck der Flüssigkeit ist. Bei gegebener Temperatur ist also der Zustand im Innern jeder der beiden Phasen vollständig bestimmt. Es ist evident, daß dann auch die Größen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{f}$ durch die Temperatur allein bestimmt sind: sie sind Funktion der Temperatur allein.

Um die Bedeutung der in bezug auf die Grenzfläche eingeführten Größen zu erkennen, denken wir uns mit dem System eine unendlich kleine reversible Änderung vorgenommen, welche das System in einen neuen Gleichgewichtszustand überführt. Und zwar wollen wir zunächst eine solche Änderung betrachten, welche die Temperatur und das Gesamtvolumen V ungeändert läßt, während sich die Grenzfläche um dO vergrößert. Dann stellt nach den Grundsätzen der Thermodynamik die dabei stattfindende Änderung der freien Energie die am System geleistete Arbeit und die mit der Temperatur multiplizierte Änderung der Entropie die dem System zugeführte Wärme dar. Die Summe von geleisteter Arbeit und zugeführter Wärme gibt die Energiezunahme des Systems.

Die betrachtete Änderung ist charakterisiert durch:

$$dO, \; dT = 0, \; dV = 0.$$

Nun gilt zunächst: Wenn die Änderung des Gesamtvolumens Null ist, so sind auch die Änderungen der Einzelvolumina V', V'' gleich Null.

[1]) Das ist evident, weil sich sonst das Gefäß, in welchem die ebene Begrenzungsfläche von Wand zu Wand reicht, von selbst in Bewegung setzen würde. Es läßt sich aber auch thermodynamisch zeigen, wie das im folgenden Paragraphen geschieht.

Sind nämlich n', n'' die Moldichten im Innern des Dampfes bzw. der Flüssigkeit, so können wir die gesamte Anzahl N Mole, die im System vorhanden sind, schreiben[1]):

$$N = n'V + n''V''.$$

Die Gesamtzahl aller Mole bleibt bei der Änderung konstant. Ferner müssen auch n', n'' ungeändert bleiben, da T und damit auch der Druck unverändert bleibt. Also gilt:

$$n'\,dV' + n''\,dV'' = 0.$$

Ferner soll das Gesamtvolumen unverändert bleiben; also gilt auch:

$$dV' + dV'' = 0.$$

Aus beiden Gleichungen ergibt sich, da n' und n'' verschieden sind:

$$dV' = dV'' = 0.$$

Die betrachtete Änderung läßt das Innere der Phasen ungeändert. Mithin bleiben auch u', s', f'; u'', s'', f'' sowie $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{f}$ ungeändert. Also wird nach (188), (190), (192) für die betrachtete Änderung[2]):

$$(dU)_{T,V} = \mathfrak{u}\,dO$$
$$(dS)_{T,V} = \mathfrak{s}\,dO$$
$$(dF)_{T,V} = \mathfrak{f}\,dO$$

oder

$$\left(\frac{\partial U}{\partial O}\right)_{T,V} = \mathfrak{u} \tag{194a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_{T,V} = \mathfrak{s} \tag{194b}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial O}\right)_{T,V} = \mathfrak{f}. \tag{194c}$$

Hierin stellt zunächst der letzte Ausdruck (194c) die Arbeit dar, welche am System geleistet wird, wenn bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen die ebene Grenzfläche um die Flächeneinheit vergrößert wird. Es ist also die „*Oberflächenspannung*“ σ der Flüssigkeit gegen ihren Dampf:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial O}\right)_{T,V} = \mathfrak{f} \equiv \sigma. \tag{195}$$

---

[1]) Gemäß unserer Verabredung über die Lage der „mathematischen Grenzfläche“ s. Anmerkung 1) auf S. 224.

[2]) Die Indizes geben die Größen an, welche bei der Änderung bzw. bei der Differentiation konstant zu halten sind.

Aus Stabilitätsgründen muß σ stets eine positive Größe sein, d. h. es ist zur Vergrößerung der Oberfläche stets Arbeit erforderlich.

Weiter stellt u die Energieänderung und $T\mathfrak{s}$ die Wärmezufuhr bei der genannten Änderung dar. Um zunächst die Größe $\mathfrak{s}$ zu direkt meßbaren Größen in Beziehung zu setzen, betrachten wir jetzt weiter eine reversible Änderung des Systems, bei welcher wir das Gesamtvolumen V und die Größe O der Oberfläche ungeändert lassen, aber die Temperatur um dT erhöhen:

$$dT, \; dV = 0, \qquad dO = 0.$$

Dann wird hierbei keine Arbeit geleistet, sondern nur Wärme zugeführt. Ist dS die Entropieänderung des Systems, so ist $T\,dS$ die zugeführte Wärme, und diese ist nach dem ersten Hauptsatz hier der Energievermehrung dU des Systems gleich, also:

$$dU = T\,dS. \tag{196}$$

Die Änderung der freien Energie des Systems ist für eine beliebige Änderung:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT,$$

also für die betrachtete Änderung nach (196):

$$(dF)_{V,O} = -S\,dT$$

oder:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,O} = -S. \tag{197}$$

Nun ist dF ein vollständiges Differential in den Variablen T, V, O, denn der Zustand des Systems ist durch diese drei Größen vollständig bestimmt. Also folgt aus (195) und (197):

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_{V,T},$$

wobei wir links den vollständigen Differentialquotienten schreiben können, da, wie oben bemerkt, σ nur Funktion der Temperatur ist. Nach (194b) ist ferner:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_{V,T} = \mathfrak{s},$$

so daß gilt:

$$\mathfrak{s} = -\frac{d\sigma}{dT}. \tag{198}$$

Der pro cm² Grenzfläche gerechnete Entropieüberschuß $\mathfrak{s}$ ist also gleich dem negativen Differentialquotienten der Oberflächenspannung nach der Temperatur. Hieraus ergibt sich für die bei reversibler isothermer Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm² zuzuführende Wärmemenge:

$$T\mathfrak{s} = -T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{198a}$$

Nimmt also [wie das in Wirklichkeit fast immer der Fall ist[1]] die Oberflächenspannung mit der Temperatur ab, so ist bei reversibler Vergrößerung der Oberfläche eine Zufuhr von Wärme erforderlich.

Schließlich haben wir noch den pro cm² gerechneten Energieüberschuß $\mathfrak{u}$ auf meßbare Größen zurückzuführen. Er läßt sich durch die Oberflächenspannung und ihren Differentialquotienten nach der Temperatur ausdrücken. Es ist ja [s. (193a)]:

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{f} + T\mathfrak{s},$$

und also nach (195) und (198a):

$$\mathfrak{u} = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{199}$$

Die Oberflächenenergie ist also gleich der freien Oberflächenenergie plus der zur reversiblen isothermen Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm² zuzuführenden Wärme.

Oberflächenenergie $\mathfrak{u}$ und freie Oberflächenenergie σ sind dann und nur dann einander gleich, wenn der Differentialquotient der Oberflächenspannung nach der Temperatur verschwindet.

Aus (199) ergibt sich noch durch Differentiation nach der Temperatur die Beziehung:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dT} = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2}. \tag{200}$$

Ändert sich also speziell die Oberflächenspannung linear mit der Temperatur, so ist die Oberflächenenergie von der Temperatur unabhängig.

Die hier entwickelten Zusammenhänge sind zuerst von Thomson abgeleitet worden[2]).

---

1) Eine Ausnahme hiervon bildet z. B. flüssiger Schwefel in einem gewissen Temperaturgebiet.

2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) *17*, 61. 1859. Vgl. auch z. B. A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) *4*, 513. 1901 u. a.

Auf die zahlreichen experimentellen Methoden, welche zur Messung der Oberflächenspannung zur Verfügung stehen, soll hier nicht eingegangen werden. Eine Übersicht über diese gibt z. B. FREUNDLICH in seiner Kapillarchemie[1]). Es mag nur darauf hingewiesen werden, daß die Oberflächenspannung σ sich auf das *Gleichgewicht* zwischen Flüssigkeit und Dampf bezieht. Da eine Reihe von experimentellen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung Vorgänge benutzen, bei welchen sich die Größe der Oberfläche sehr schnell ändert (z. B. die Methode der schwingenden Tropfen, die Methode der Oberflächenwellen), so daß die Änderung nicht mehr reversibel und isotherm vor sich geht, so werden diese für die zur Erzeugung von 1 cm² Oberfläche notwendige Arbeit Werte geben, welche von der wirklichen Oberflächenspannung abweichen. Man spricht deshalb von einer „dynamischen" Oberflächenspannung im Gegensatz zu der gewöhnlichen „statischen". Natürlich ist aber diese dynamische Oberflächenspannung keine genau definierte Größe, da es noch auf die Geschwindigkeit ankommt, mit der die Oberfläche verändert wird. Es ist bemerkenswert, daß ein Unterschied in den Werten für die statische und die dynamische Oberflächenspannung besonders im Falle sog. assoziierender Flüssigkeiten zutage tritt. Das deutet darauf hin, daß Untersuchungen über die dynamische Oberflächenspannung für die molekulare Theorie der Oberflächenspannung bedeutsam sein können.

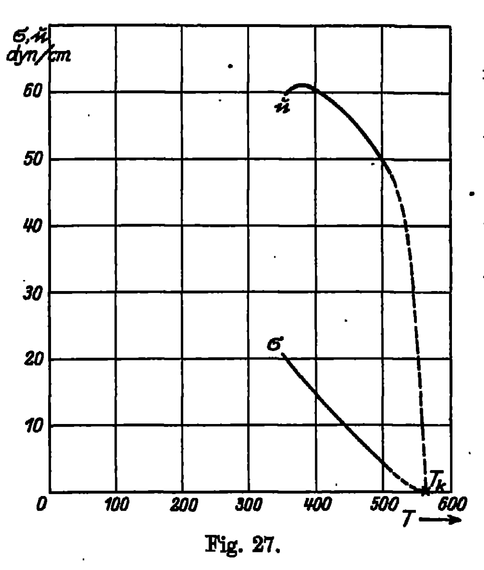


Fig. 27.

Oft beziehen sich ferner die Messungen nicht auf die Oberfläche Flüssigkeit-Dampf im Gleichgewicht, sondern auf eine Flüssigkeits-

[1]) Siehe auch z. B. E. K. RIDEAL, An Introduction to surface chemistry. Cambridge 1926.

oberfläche, welche mit Luft in Berührung ist. In der Regel sind die dadurch bedingten Abweichungen der Resultate von den wahren Werten nicht erheblich.

Um ein Bild zu geben, wie etwa die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie mit der Temperatur bei gewöhnlichen Flüssigkeiten variiert, geben wir in der Fig. 27 eine graphische Darstellung dieser Werte für Benzol nach Messungen von WHITTAKER[1]). Im übrigen sei hier auf die Übersicht über die Oberflächenspannungen der verschiedensten Flüssigkeiten in FREUNDLICHS Kapillarchemie verwiesen.

Betreffs des Verhaltens der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie bei tiefen Temperaturen möge noch darauf hingewiesen werden, daß diese beiden Größen nach dem NERNSTschen Wärmesatz mit sinkender Temperatur immer näher einander gleich werden müssen.

§ 2. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts Flüssigkeits-Dampf von der Oberflächenkrümmung. Eine Flüssigkeitskugel im Gleichgewicht mit ihrem Dampf.

Wir betrachten ein System, bestehend aus Flüssigkeit und Dampf eines einheitlichen Stoffes, das allen Volumkräften, wie z. B. der Schwere, entzogen sei. Das Gesamtvolumen des Systems sei V, die Gesamtzahl der vorhandenen Mole sei N. Die Flüssigkeit bilde eine zusammenhängende Masse, die nirgends an die Wandung des Volumens V grenze. Sie nimmt alsdann im Gleichgewicht Kugelgestalt an[2]). Wir nennen r den Radius der Flüssigkeitskugel, V'' ihr Volumen und O ihre Oberfläche, so daß gilt:

$$V'' = \frac{4\pi}{3} r^3, \qquad O = 4\pi r^2. \tag{201}$$

Das Volumen des Dampfes sei V', dann ist:

$$V' = V - V''. \tag{202}$$

Wir fragen nach der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung zwischen der Flüssigkeitskugel und ihrem Dampf. Das Gleich-

[1]) WHITTAKER: Proc. Roy. Soc. (A) *81*, 21. 1900.

[2]) Wir setzen diese bekannte Tatsache hier von vornherein voraus. Eine elementare Ableitung hierfür findet sich z. B. bei E. MACH, Die Mechanik in ihrer Entwicklung.

gewicht ist dadurch ausgezeichnet, daß die freie Energie gegenüber allen virtuellen Änderungen, welche bei konstanter Temperatur ohne Leistung äußerer Arbeit vorgenommen werden können, ein Minimum ist.

Wenn der Radius der Kugel groß ist gegenüber den Strecken, über welche die Molekularkräfte wirken, so wird der Zustand im Innern der Kugel homogen sein. Er ist dann dort vollständig bestimmt durch zwei Größen, etwa die Temperatur T und die Moldichte n'' im Innern der Kugel (oder auch durch T und p'' usw.). Ebenso ist der Zustand im Innern des Dampfes bestimmt durch zwei Größen, etwa T und n' (oder auch T und p' usw.). Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung soll uns den Zusammenhang zwischen Außendichte n' (oder Außendruck p') und Innendichte n'' (oder Innendruck p'') mit dem Radius der Kugel und der Temperatur liefern. Sie wird außer den die homogene Flüssigkeit und den homogenen Dampf charakterisierenden Eigenschaften, welche ihren Ausdruck in den Zustandsgleichungen finden, die Eigenschaften der Grenzschicht enthalten müssen.

Die freie Energie können wir wie im vorigen Paragraphen schreiben:

$$F = F' + F'' + \mathfrak{F} \tag{203}$$

oder:

$$F = f'V' + f''V'' + \mathfrak{f} \cdot O. \tag{203a}$$

Hierin ist f' als Funktion zweier den Zustand des Dampfes charakterisierender Größen, etwa T und n', anzusehen. Entsprechendes gilt für f''. Die Größe $\mathfrak{f}$, welche bei ebener Oberfläche Funktion der Temperatur allein war, ist das hier von vornherein nicht. Denn der Zustand im Innern der Kugel und im Innern des Dampfes wird vom Radius der Kugel abhängen, und somit wird dies streng genommen auch für die Übergangsschicht und die diese charakterisierende Größe $\mathfrak{f}$ gelten. Indessen sind in den Fällen, in welchen die hier befolgte thermodynamische Betrachtungsweise anwendbar ist (Radius der Kugel groß gegenüber der Dicke der Übergangsschicht), die Abweichungen des Zustandes im Innern des Dampfes und der Flüssigkeit gegenüber dem Zustand bei ebener Oberfläche relativ klein; man wird deshalb nur einen Fehler zweiter Ordnung machen, wenn man in erster Näherung die Einwirkung der Über-

gangsschicht auf das Gleichgewicht so berechnet, als ob die Beschaffenheit der Übergangsschicht dieselbe wie für die ebene Oberfläche, d. h. als ob $\mathfrak{f}$ von r unabhängig wäre. Wir werden also deshalb $\mathfrak{f}$ von r unabhängig ansehen und gleich der Oberflächenspannung σ der ebenen Oberfläche setzen. Somit können wir für die freie Energie schreiben:

$$F = f'V' + f''V'' + \sigma O. \tag{204}$$

Es ist das Minimum der freien Energie zu suchen für die Bedingungen:

$$T = \text{const (Konstanz der Temperatur)}, \tag{204a}$$

$$V' + V'' = V = \text{const (es soll keine äußere Arbeit geleistet werden)}, \tag{204b}$$

$$n'V' + n''V'' = N = \text{const (Konstanz der Molzahl)}. \tag{204c}$$

Ferner gilt nach (201):

$$\delta V'' = 4\pi r^2 \delta r; \qquad \delta O = 8\pi r \delta r$$

oder:

$$\delta O = \frac{2}{r}\delta V''. \tag{204d}$$

Multiplizieren wir die Nebenbedingungen (204b) und (204c) mit konstanten Parametern $-\lambda$ bzw. $-\mu$ und addieren diese zu F, so können wir in der so erhaltenen Funktion alle zu variierenden Größen als unabhängig ansehen, wenn wir noch (204d) benutzen. Wir bekommen:

$$\begin{aligned} &\delta[F - \lambda(V' + V'') - \mu(n'V' + n''V'')] \\ &= V'\frac{\partial f'}{\partial n'}\delta n' + f'\delta V' + V''\frac{\partial f''}{\partial n''}\delta n'' + f''\delta V'' + \frac{2\sigma}{r}\delta V'' \\ &- \lambda(\delta V' + \delta V'') - \mu(n'\delta V' + V'\delta n' + n''\delta V'' + V''\delta n'') = 0. \end{aligned}$$

Da hierin nun alle Variationen unabhängig sind, so müssen die Koeffizienten der variierten Größen einzeln verschwinden. So folgt:

Koeffizient von $\delta n'$:

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} - \mu = 0. \tag{205a}$$

Koeffizient von $\delta n''$:

$$\frac{\partial f''}{\partial n''} - \mu = 0. \tag{205b}$$

Koeffizient von $\delta V'$:

$$f' - \lambda - \mu n' = 0. \tag{206 a}$$

Koeffizient von $\delta V''$:

$$f'' - \lambda - \mu n'' + \frac{2\sigma}{r} = 0. \tag{206 b}$$

Aus (205a), (205b) folgt:

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} = \frac{\partial f''}{\partial n''}. \tag{207}$$

Nun ist $\frac{\partial f'}{\partial n'}$ das thermodynamische Potential

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} = \zeta' = \bar{f}' + p'v'$$

eines Mols im Innern des Dampfes, wobei p' der Druck, $v' = 1/n'$ das Molvolumen und $\bar{f}' = f'/n' = v'f'$ die freie Energie pro Mol ist[1]). Ebenso ist

$$\frac{\partial f''}{\partial n''} = \zeta'' = \bar{f}'' + p''v''$$

das thermodynamische Potential im Innern der Flüssigkeit, so daß wir statt (207) auch schreiben können:

$$\zeta' = \zeta''. \tag{208}$$

oder:

$$\bar{f}' + p'v' = \bar{f}'' + p''v'' = \mu. \tag{208 a}$$

Es müssen also die thermodynamischen Potentiale im Innern der beiden Phasen gleich sein.

Eliminieren wir aus (206a) und (206b) durch Subtraktion λ, so folgt:

$$(f' - n'\mu) - (f'' - n''\mu) = \frac{2\sigma}{r}$$

oder, da

$$n' = \frac{1}{v'}, \qquad f' = \frac{\bar{f}'}{v'}; \qquad n'' = \frac{1}{v''}, \qquad f'' = \frac{\bar{f}''}{v''}$$

nach (208a):

$$p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}. \tag{209}$$

1) Es ist ja:

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} = \frac{\partial(\bar{f}'n')}{\partial n'} = \bar{f}' + n'\frac{\partial \bar{f}'}{\partial n'} \quad \text{und} \quad n'\frac{\partial \bar{f}'}{\partial n'} = \frac{1}{v'}\frac{\partial \bar{f}'}{\partial v'}\cdot\frac{\partial v'}{\partial n'} = -v'\frac{\partial f'}{\partial v'} = p'v'.$$

Die Druckdifferenz zwischen innen und außen ist also der Oberflächenspannung direkt, dem Radius der Kugel umgekehrt proportional.

Sehen wir nun neben der Temperatur T die Drucke p', p'' als diejenigen Variablen an, welche den Zustand im Innern der Phasen bestimmen, so sind die thermodynamischen Potentiale ζ', ζ'' die gebenenen Funktionen. p' und p'' müssen daher nach (208) außer (209) die Bedingung erfüllen:

$$\zeta'(p', T) = \zeta''(p'', T), \tag{210}$$

wo ζ', ζ'' bestimmte Funktionen von p' bzw. von p'' und T sind, wie sie durch die Zustandsgleichungen des Stoffes gegeben sind. Bei bestimmter Temperatur T, wo auch σ einen bestimmten Wert hat, gehört also im Gleichgewicht nach (209) und (210) zu jedem Werte von r ein bestimmtes Wertepaar p', p''.

Zur Auflösung der beiden Gleichungen nach p' und p'' kann man *Näherungsverfahren* benutzen. Man sieht zunächst, daß in der Grenze für unendlichen Kugelradius r, d. h. für eine ebene Oberfläche, die Drucke gleich werden. Der Druck ist dann in beiden Phasen gleich dem gewöhnlichen Dampfdruck p_D der Flüssigkeit. Ist der Radius nicht zu klein, so wird der Druck in jeder der beiden Phasen nicht sehr vom Dampfdruck abweichen. Setzt man also:

$$p' = p_D + \Delta p'$$
$$p'' = p_D + \Delta p'',$$

wo $\Delta p'$, $\Delta p''$ die Abweichungen der Drucke in den Phasen vom normalen Dampfdruck sind, so kann man statt (209) schreiben:

$$\Delta p'' - \Delta p' = \frac{2\sigma}{r} \tag{211}$$

und in (210) entwickeln:

$$\zeta'(p', T') = \zeta'(p_D, T) + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial p'}\right)_T \Delta p' + \cdots$$

$$\zeta''(p'', T) = \zeta''(p_D, T) + \left(\frac{\partial \zeta''}{\partial p''}\right)_T \Delta p'' + \cdots \tag{212}$$

Für genügend kleine $\Delta p'$, $\Delta p''$ kann die Entwicklung nach dem in $\Delta p'$ bzw. $\Delta p''$ linearen Gliede abgebrochen werden.

Nun ist [s. (166b)]:

$$\left(\frac{\partial \zeta'}{\partial p'}\right)_T = v'; \qquad \left(\frac{\partial \zeta''}{\partial p''}\right)_T = v'', \tag{212a}$$

wo v', v'' die Molvolumina von Dampf bzw. Flüssigkeit beim normalen Dampfdruck p_D sind. Also wird aus (212) nach der Gleichgewichtsbedingung (210) die erste Näherung erhalten zu:

$$v' \Delta p' = v'' \Delta p''. \tag{213}$$

Löst man (211) und (213) nach $\Delta p'$, $\Delta p''$ auf, so ergibt sich:

$$\Delta p' = \frac{2\sigma}{r} \frac{v''}{v' - v''}; \tag{213a}$$

$$\Delta p'' = \frac{2\sigma}{r} \frac{v'}{v' - v''}. \tag{213b}$$

Ist man weit genug von der kritischen Temperatur entfernt, so ist das Molvolumen v'' der Flüssigkeit klein gegen das Molvolumen v' des Dampfes, und man erhält näherungsweise:

$$\Delta p' = \frac{2\sigma}{r} \frac{v''}{v'}, \qquad \Delta p'' = \frac{2\sigma}{r} \tag{214}$$

oder unter Einführung der Dichten ϱ', ϱ'':

$$\Delta p' = \frac{2\sigma}{r} \frac{\varrho'}{\varrho''}, \tag{214a}$$

$$\Delta p'' = \frac{2\sigma}{r}. \tag{214b}$$

Der Druck im Dampfe, der mit einer Flüssigkeitskugel vom Radius r im Gleichgewicht ist, ist also um den durch (214a) gegebenen Ausdruck für $\Delta p'$ größer als der normale Dampfdruck. Ebenso ist der Druck in der Flüssigkeitskugel um den durch (214b) gegebenen Ausdruck für $\Delta p''$ größer als der normale Dampfdruck.

Die Formeln (214a) und (214b) sind diejenigen, die man gewöhnlich angegeben findet. Aber schon die Formeln (213a), (213b), bei welchen noch nicht v'' gegen v' vernachlässigt wurde, sind nur Näherungsformeln, denn ihre Ableitung setzte voraus, daß die Abweichungen $\Delta p'$, $\Delta p''$ vom Dampfdruck genügend klein sind[1]). In der Tat ist die durch diese Formeln gegebene Näherung praktisch nicht immer ausreichend. Für größere Werte von $\Delta p'$, $\Delta p''$ hat ANDERSON[2]) eine Formel abgeleitet, nach welcher sich der Radius

[1]) Diese Formeln wurden zuerst von THOMSON abgeleitet. W. THOMSON, Phil. Mag. (4) *42*, 448. 1871.

[2]) J. S. ANDERSON, Zs. f. phys. Chem. *88*, 213ff. 1914. ANDERSON hat die obige Formel unter Zuhilfenahme der Betrachtung der Steighöhe in einer Kapillare abgeleitet.

der Kugel durch den Druck p' des mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampfes ausdrückt zu:

$$r = \frac{2\,\sigma\,v''}{v'\,p_D \log \frac{p'}{p_D}}. \tag{215}$$

Sie ist gültig für Temperaturen, die genügend weit unterhalb der kritischen liegen. Durch Entwicklung stellt man leicht fest, daß im Falle, daß p'/p_D nur wenig von 1 verschieden ist, diese Formel mit (214a) identisch wird.

Sieht man den Dampf als ideales Gas an, so kann man statt (215) auch schreiben:

$$r = \frac{2\,\sigma\,v''}{R\,T}\,\frac{1}{\log \frac{p'}{p_D}} = \frac{2\,\sigma}{\varrho''}\,\frac{M}{R\,T}\,\frac{1}{\log \frac{p'}{p_D}}, \tag{215a}$$

da dann $v' p_D = R\,T$ ist, und da gilt: $v'' = \frac{M}{\varrho''}$ (M Molekulargewicht).

Soll die Vernachlässigung der höheren Glieder in (212) zulässig sein, so müssen die durch die Druckänderungen bedingten Volumänderungen klein gegen das Volumen selber sein. Für die Flüssigkeit wird das wegen ihrer geringen Kompressibilität noch für relativ große Werte von $\Delta p''$ zutreffen. (Es muß dazu $\Delta p''$ klein gegen den „Binnendruck" der Flüssigkeit sein.) Für den Dampf wird indessen schon bei kleineren Werten von $\Delta p'$ die Kompressibilität berücksichtigt werden müssen. (Dabei ist aber zu beachten, daß bei gegebenem Radius $\Delta p''$ größer als $\Delta p'$ ist.)

Eine konsequente Fortsetzung des oben eingeschlagenen Verfahrens wäre es, in der Entwicklung von (212) die nächsten Glieder mitzunehmen. Indessen wird das unbequem, da die Gleichungen dann nicht mehr linear in $\Delta p'$, $\Delta p''$ werden. Für größere $\Delta p'$, d. h. kleinere r, tut man daher besser, so zu verfahren, daß man den Dampf als ideales Gas und die Flüssigkeit als inkompressibel ansieht. Das wird natürlich nur für Temperaturen genügend weit unterhalb der kritischen zulässig sein. Man bekommt dann:

$$\zeta'(p', T) = \zeta'(p_D, T) + \int_{p_D}^{p'} v'\,dp' = \zeta'(p_D, T) + R\,T \log \frac{p'}{p_D},$$

da für ein ideales Gas

$$v' = \frac{R\,T}{p'}$$

ist. Schreiben wir noch die Entwicklung für das thermodynamische Potential der Flüssigkeit in der Form:

$$\zeta''(p'', T) = \zeta''(p_D, T) + v''(p'' - p_D),$$

so folgt aus den Gleichgewichtsbedingungen (210) und (209) leicht:

$$v''\left[\frac{2\,\sigma}{r} + p' - p_D\right] = R\,T \log \frac{p'}{p_D} \tag{215b}$$

für den Druck p' des Dampfes und

$$v''[p'' - p_D] = RT \log \frac{p'' - \frac{2\sigma}{r}}{p_D} \tag{215c}$$

für den Druck p'' der Flüssigkeit.

Es mag nochmals betont werden, daß dieses Verfahren nur für genügend tiefe Temperaturen zulässig ist. In größerer Nähe der kritischen Temperatur dürfte man den Dampf nicht als ideales Gas betrachten und auch für die Flüssigkeit nicht bei der Entwicklung (212) stehenbleiben.

Löst man (215b) nach r auf, so ergibt sich:

$$r = \frac{2\sigma v''}{RT \log \frac{p'}{p_D} - v''(p' - p_D)}. \tag{216}$$

Das zweite Glied im Nenner ist nun für Temperaturen, die genügend weit unterhalb der kritischen liegen, und für nicht zu große $p' - p_D$ klein gegen das erste[1]). Vernachlässigt man es also und setzt noch $RT = p_D v'$, so folgt die ANDERSONsche Formel (215):

$$r = \frac{2\sigma v''}{v' p_D \log \frac{p'}{p_D}}.$$

Wir haben hier eine Flüssigkeitskugel im Dampfe betrachtet. Die Gültigkeit der Formeln besteht auch für den umgekehrten Fall einer Dampfkugel in der Flüssigkeit, wenn man dann den Radius der Kugel negativ rechnet.

§ 3. Die Verdampfungswärme bei der Verdampfung aus einer Flüssigkeitskugel.

Wir betrachten nun noch die Abhängigkeit der Verdampfungswärme vom Radius r der Flüssigkeitskugel; d. h. wir fragen nach der Wärmemenge, welche notwendig ist, um eine unendlich kleine Flüssigkeitsmenge dN' (gemessen in Molen) von der Flüssigkeitskugel vom Radius r reversibel und isotherm in den Dampf überzuführen, dividiert durch die überführte Menge. Wir wollen diese molare Verdampfungswärme, deren Definition, wie wir gleich sehen werden, noch näher präzisiert werden muß, zum Unterschied von

[1]) Für kleine $\Delta p' = p' - p_D$ wird das zweite Glied im Verhältnis v''/v' kleiner als das erste, wie man durch Entwicklung des Logarithmus leicht feststellt ($RT = v' p_D$ gesetzt). Mit wachsendem $\Delta p'$ wird das zweite Glied relativ größer, da $\Delta p'/p_D$ schneller als $\log \frac{p'}{p_D} = \log\left(1 + \frac{\Delta p'}{p_D}\right)$ wächst.

der normalen Verdampfungswärme Λ bei ebener Oberfläche mit Λ_r bezeichnen.

Der Vorgang der Verdampfung aus einer Flüssigkeitskugel unterscheidet sich in einem Punkte wesentlich von dem der Verdampfung aus einer ebenen Oberfläche. Während nämlich im letzteren Falle die isotherme Verdampfung bei in beiden Phasen konstantem und gleichem Drucke vor sich geht, ist dies im Falle der Verdampfung aus der Kugel nicht der Fall. Denn wenn aus der Kugel eine Menge dN' in den Dampf übergeführt wird, so ändert sich damit der Radius der Kugel. (Er wird kleiner.) Damit ist aber, wenn die Verdampfung reversibel vor sich gehen soll, nach den Entwicklungen des vorigen Paragraphen auch eine Änderung (Erhöhung) des Druckes sowohl in der Dampf- als auch in der Flüssigkeitsphase verknüpft, welche nur durch die Änderung des Radius, d. h. durch die verdampfte Menge bestimmt ist. Bei der Verdampfung aus der Kugel gibt es also *keine* isotherm-*isobare* Verdampfung. Es wird vielmehr die Flüssigkeitskugel und die gesamte Dampfmenge auf einen etwas anderen (höheren) Druck gebracht. Die Wärmemenge, die notwendig ist, um das Innere der Flüssigkeitskugel von gegebenem Radius auf einen anderen Druck zu bringen, ist nun zwar vollständig bestimmt. Diejenige Wärmemenge hingegen, welche nötig ist, um den Dampf auf einen anderen Druck zu bringen, ist von der Gesamtmenge des vorhandenen Dampfes abhängig, und zwar natürlich dieser proportional. Daraus folgt, daß die zur isothermen Verdampfung notwendige Wärmemenge von der Gesamtmenge des am Gleichgewicht beteiligten Dampfes abhängt. Will man diese Unbestimmtheit vermeiden, so muß man die Verdampfungswärme so definieren, daß man die dem Volumen des Dampfes proportionale Wärmemenge, welche lediglich dazu dient, die Gesamtmenge des Dampfes auf einen anderen Druck zu bringen, von der insgesamt zuzuführenden Wärmemenge in Abzug bringt[1]).

Die dann übrigbleibende Wärmemenge, welche zur Verdampfung der Flüssigkeitsmenge dN' notwendig ist, wollen wir dQ_r nennen, und das Verhältnis dQ_r/dN' als die Verdampfungswärme Λ_r bezeichnen.

[1]) Die Verhältnisse liegen hier also analog wie bei der Definition der isothermen Adsorptionswärme (vgl. Abschnitt I, Kap. 1, § 2), wo der Gleichgewichtsdruck von der adsorbierten Menge abhängt, wie hier von der Größe der Kugel, d. h. von der Flüssigkeitsmenge.

Diese Verdampfungswärme Λ_r wird sich nun von der gewöhnlichen Verdampfungswärme aus drei Gründen unterscheiden:

Erstens ist die Verdampfung mit einer Verkleinerung des Radius der Kugel, d. h. mit einer Verkleinerung der Größe der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf verknüpft. Dieser Verkleinerung der Oberflächengröße entspricht ein Freiwerden von Oberflächenenergie.

Zweitens erfolgt die Überführung der Menge aus einer Flüssigkeit in einen Dampf, die beide unter einem etwas anderen Druck als dem normalen Dampfdruck stehen. Die zu dieser Überführung notwendige Wärmemenge wird sich also von der normalen Verdampfungswärme unterscheiden.

Drittens wird bei der Verdampfung infolge der Verkleinerung des Radius der Kugel der Druck im Innern der Flüssigkeit erhöht; infolgedessen wird ein Wärmebetrag frei, welcher dem Volumen der Kugel proportional ist.

Die Berücksichtigung aller dieser Umstände führt im allgemeinen zu einer ziemlich komplizierten Formel für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme vom Radius der Kugel. Sie läßt sich aber relativ einfach durchführen, wenn man sich auf den Fall genügend großer Kugeln beschränkt, in welchem man für die Abweichungen der Drucke vom Dampfdruck mit den ersten Näherungsformeln (213a) und (213b) rechnen kann, die der Vernachlässigung der Kompressibilitäten von Flüssigkeit und Dampf entsprechen. Beschränkt man sich weiter auf Temperaturen, welche genügend weit unterhalb der kritischen liegen, wo v'' neben v' vernachlässigt und der Dampf als ideales Gas angesehen werden kann, so erhält man für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme vom Radius r[1]):

$$\Lambda_r = \Lambda - \frac{2\sigma v''}{r}\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) + \frac{2T\sigma}{r}\frac{\partial v''}{\partial T} - \frac{2}{3}\frac{T\sigma}{r}\frac{\partial v''}{\partial T}. \qquad (217)$$

[1]) Von einer Wiedergabe der Ableitung dieser Formel sehen wir ab. Wir bemerken nur, daß die Größe $\frac{\partial v''}{\partial T}$ in folgender Weise in der Formel auftritt. Maßgebend für die beiden letzten Glieder in (217) ist die Abhängigkeit der Entropie im Innern der Kugel vom Druck; also die Größe $\frac{\partial \bar{s}''}{\partial p''}$, wo $\bar{s}''$ die Entropie pro Mol im Innern der Kugel ist. Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik gilt aber:

$$\frac{\partial \bar{s}''}{\partial \bar{p}''} = -\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_{p''}.$$

Hierin entsprechen die drei auf Λ folgenden Glieder der Reihe nach den oben unter „erstens, zweitens, drittens" erwähnten Umständen.

Für Wasser von 18° C ($T = 291°$) ist beispielsweise:

$$\sigma = 75{,}9 \text{ erg/cm}^2, \quad \frac{d\sigma}{dT} = -0{,}151 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{Grad}$$

$$\sigma - T\frac{d\sigma}{dT} = 119{,}8 \text{ erg/cm}^2, \quad v'' = 18{,}04 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\frac{\partial v''}{\partial T} = 0{,}00253 \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{Grad}.$$

Hiermit wird:

$$-2v''\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) = -4{,}32 \cdot 10^3 \text{ erg} \cdot \text{cm/Mol} = -1{,}03 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm/Mol}$$

$$2T\sigma\frac{\partial v''}{\partial T} = 0{,}11 \cdot 10^3 \quad \text{,,} \quad = 0{,}03 \cdot 10^{-4} \quad \text{,,}$$

$$-\frac{2}{3}T\sigma\frac{\partial v''}{\partial T} = -0{,}04 \cdot 10^3 \quad \text{,,} \quad = -0{,}01 \cdot 10^{-4} \quad \text{,,}.$$

Das erste Glied, welches der Veränderung der Oberflächengröße entspricht, ist also groß gegen die beiden anderen.

Für andere Flüssigkeiten mit größerem Ausdehnungskoeffizienten können die beiden letzten Glieder relativ größer sein, als das hier bei Wasser der Fall ist.

Für $r = 10^{-6}$ cm wird z. B. etwa:

$$\Lambda_r \cong \Lambda - \frac{10^{-4}}{10^{-6}} \cong \Lambda - 100 \text{ cal/Mol}.$$

Da Λ für Wasser etwa 9700 cal/Mol beträgt, so ist also hiernach für $r = 10^{-6}$ cm die Verdampfungswärme um etwa 1% kleiner als die normale Verdampfungswärme.

II. Kapitel.

Thermodynamik der Grenzfläche (reine) Flüssigkeit-fester Körper.

§ 1. Benetzungsgleichgewicht und Randwinkel.

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß eine Flüssigkeit an eine feste Wand grenzt und gleichzeitig Dampf zugegen ist. Dann werden im allgemeinen drei Grenzflächen auftreten, nämlich:

flüssig-fest, flüssig-Dampf, Dampf-fest,

und drei solcher Flächen in einer Linie zusammenstoßen.

In den beiden vorigen Paragraphen haben wir von dem Satze Gebrauch gemacht, daß eine zusammenhängende Flüssigkeitsmasse, welche allseitig von ihrem Dampfe begrenzt ist, im Gleichgewicht Kugelgestalt besitzen muß. Im Falle, daß die Flüssigkeit teilweise an feste Wände grenzt, tritt an Stelle dieser Bedingung eine andere, welche die Bedingung für die freie Flüssigkeitsoberfläche als Spezialfall in sich schließt. Sind r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche, die wir positiv rechnen, wenn die zugehörige Krümmung konvex gegen den Dampf ist, und negativ, wenn sie konkav gegen den Dampf ist, so ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung für die Flüssigkeitsoberfläche, daß die mittlere (Gausssche) Krümmung:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{230}$$

für die Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf überall denselben Wert haben muß. Für die Druckdifferenz im Innern von Flüssigkeit und Dampf gilt:

$$p'' - p' = \frac{2\sigma}{\bar{r}}, \tag{231}$$

so daß an Stelle der Krümmung $1/r$ im Falle der Kugel hier die mittlere Krümmung $1/\bar{r}$ der Fläche tritt.

Die Bedingung des inneren Gleichgewichtes, welche ihren Ausdruck in der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale findet, bleibt ungeändert, so daß die Beziehungen für den Zusammenhang zwischen den Drucken und der Oberflächenkrümmung erhalten bleiben, wenn man an Stelle von $1/r$ die mittlere Krümmung $1/\bar{r}$ setzt.

Wenn die Flüssigkeit an eine feste Wand grenzt, so ist für ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen die Bedingung konstanter Krümmung nicht ausreichend zur Bestimmung der Form der Oberfläche. Das ist unmittelbar einleuchtend, denn es greifen dann an dem Flüssigkeitsrand, wo Flüssigkeit und Dampf an die feste Wand grenzen, Kräfte an. Nennt man $\mathfrak{p}$ die Kraft[1]), welche in der Tangentialebene der festen Wand pro Längeneinheit der Begrenzungslinie senkrecht

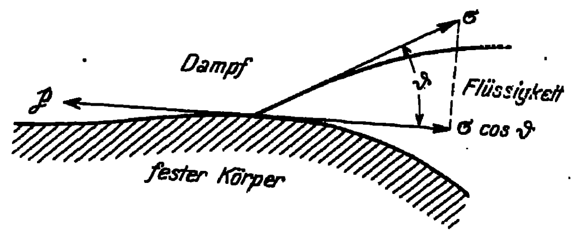


Fig. 28.

zu dieser an der Flüssigkeit angreift, so muß im Gleichgewicht diese Kraft der Komponente der Oberflächenspannung in dieser Richtung das Gleichgewicht halten. Der Winkel ϑ zwischen der Tangentialebene der Flüssigkeitsoberfläche und der Tangentialebene der Wand muß der Bedingung genügen (s. Fig. 28):

$$\sigma \cos \vartheta = \mathfrak{p}; \qquad (232)$$

wenn $\mathfrak{p}$ in der durch den Pfeil angegebenen Richtung positiv gerechnet wird. Die Normalkomponente von σ wird durch die feste Wand aufgenommen. Insoweit als ϑ von der Krümmung der Oberfläche unabhängig ist — was für kleine Krümmungen der Fall —,

[1]) Gewöhnlich wird diese Kraft als die Differenz zweier Grenzflächenspannungen σ' für die Grenzflächen Dampf-fester Körper bzw. σ'' für die Grenzfläche Flüssigkeit-fester Körper aufgefaßt: $\mathfrak{p} = \sigma' - \sigma''$. Führen wir statt den σ die „Flächendrucke" $\mathfrak{p}' = -\Delta\sigma'$, $\mathfrak{p}'' = -\Delta\sigma''$ ein (vgl. [138]), so wird auch $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}'' - \mathfrak{p}'$.

ist also der Winkel, unter dem die Flüssigkeit an die Wand grenzen muß, noch vorgegeben. Man nennt ϑ den „*Randwinkel*" der Flüssigkeit gegen den festen Körper. Ist dieser vorgegeben, so ist bei gegebener Form der Wand und gegebenem Flüssigkeitsvolumen die Form der Flüssigkeitsoberfläche durch die Bedingung konstanter Krümmung bestimmt.

Die Größe $\mathfrak{p}$ entzieht sich der direkten Beobachtung. Man kann auf sie nur aus der Beobachtung des Randwinkels schließen. Es sind nun drei wesentlich voneinander verschiedene Fälle denkbar:

1. $\mathfrak{p} > \sigma$. Dann gibt es keinen Wert von ϑ, welcher der Beziehung (232) genügt. Die Flüssigkeit breitet sich vollständig auf dem festen Körper aus. Man spricht dann von *vollständiger Benetzung*. Bei Gegenwart von Flüssigkeit kann dann der Dampf überhaupt nicht an den festen Körper grenzen.

2. Der Absolutwert von $\mathfrak{p}$ ist kleiner als σ: $|\mathfrak{p}| < \sigma$. Dann hat man Randwinkel, die zwischen 0° und 180° liegen. Man spricht dann von „*unvollständiger Benetzung*". Ist $\mathfrak{p}$ positiv, so liegt σ zwischen 0° und 90°; ist $\mathfrak{p}$ negativ, so liegt σ zwischen 90° und 180°.

3. $\mathfrak{p}$ ist negativ und sein Absolutwert ist größer als σ: $\mathfrak{p} < 0$ und $|\mathfrak{p}| > \sigma$. Dann gibt es überhaupt keinen Winkel ϑ, der der Bedingung (232) genügt. Es können also Flüssigkeit und Dampf nicht gleichzeitig mit dem Körper in Berührung sein. Der Dampf breitet sich vollständig auf dem festen Körper aus. Man spricht dann von „*Nichtbenetzbarkeit*" des festen Körpers durch die Flüssigkeit.

Die experimentelle einwandfreie Bestimmung von Randwinkeln bietet große Schwierigkeiten, vor allem weil die geringsten Verunreinigungen der festen Oberfläche oder der Flüssigkeit das Gleichgewicht verschieben bzw. die Einstellung eines wirklichen Gleichgewichts verhindern.

§ 2. Benetzungswärme.

Die Benetzungswärme einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers kann folgendermaßen definiert werden: Geht man von einer freien, im Vakuum befindlichen Oberfläche aus und bringt mit dieser ohne Leistung äußerer Arbeit Flüssigkeit in Berührung, so wird nach Erreichung der gemeinsamen Anfangstemperatur von festem Körper und Flüssigkeit eine gewisse Wärmemenge entwickelt

sein, die der Oberfläche O'', in welcher Flüssigkeit und fester Körper aneinander grenzen, proportional ist. Sie wird direkt durch den negativen Wert des Energieüberschusses u'' gegeben, den wir für die Grenzfläche Flüssigkeit-fester Körper ebenso wie für die Grenzfläche Dampf-fester Körper definieren können.

Anstatt die Flüssigkeit direkt mit der freien Oberfläche in Berührung zu bringen, kann man auch Dampf an der freien Oberfläche ohne Leistung äußerer Arbeit beim Sättigungsdruck adsorbieren lassen; von der dabei pro cm^2 entwickelten Wärme hat man dann die der kondensierten Flüssigkeitsmenge entsprechende Kondensationsenergie (negative innere Verdampfungswärme) abzuziehen, um die Benetzungswärme zu erhalten[1]).

Die Messung der Benetzungswärme ist nur ausführbar an Körpern mit sehr ausgedehnter Oberfläche, also Körpern poröser Struktur. Für solche ist aber die Oberfläche nicht oder doch nur ungenau bekannt, so daß man dann nur die Benetzungswärmen pro g des Körpers angeben kann, geradeso wie bei der integralen Adsorptionswärme.

[1]) Dabei muß die Oberflächenenergie der auftretenden Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf in Rechnung gesetzt werden. Bei porösen Körpern kommt diese aber wegen der relativen Kleinheit der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf nicht in Betracht.

III. Kapitel.

Theorien der Oberflächenspannung.

§ 1. Die Laplacesche Theorie der Oberflächenspannung.

Die erste Theorie, welche die Erscheinungen der Kapillarität auf die zwischen den Teilchen einer Flüssigkeit wirkenden Kräfte zurückführte, war diejenige von Laplace[1]). Sie ist später von Gauss[2]) in allgemeinerer Form und mit größerer mathematischer Strenge ausgearbeitet worden. Sie kann nicht als eine eigentlich molekulare, sondern muß als eine Kontinuumstheorie angesehen werden.

Der Grundgedanke der Laplaceschen Theorie besteht in der Annahme von der Existenz anziehender Kräfte zwischen den einzelnen Massenteilchen der Flüssigkeit, welche merkbar nur über kleine Strecken wirksam sind. Dabei sind unter kleinen Strecken solche Strecken zu verstehen, die klein sind gegenüber den Lineardimensionen der Flüssigkeitsvolumina und den Krümmungsradien ihrer Oberflächen, mit denen man es für gewöhnlich zu tun hat. Über die Natur dieser Kräfte sagt die Laplacesche Theorie nichts aus; sie nimmt die Kräfte ferner als temperaturunabhängig an.

Wenn solche anziehenden Kräfte zwischen den Massenteilchen der Flüssigkeit existieren, so erfährt ein im Innern der Flüssigkeit befindliches Teilchen keine Kraft. Denn es ist allseitig gleichmäßig von anderen Flüssigkeitsteilchen umgeben. Befindet sich dagegen ein Teilchen in der Nähe der Oberfläche, so erfährt es eine Kraft, welche es in das Innere der Flüssigkeit hineinzuziehen trachtet. Es muß also Arbeit kosten, die Oberfläche einer Flüssigkeitsmenge zu vergrößern, da dabei Flüssigkeitsteilchen aus dem Innern in die

---

[1]) P. S. Laplace, Théorie de l'action capillaire. Suppl. au libre X de la mécanique céleste, Paris 1806. Suppl. à la théorie de l'action capillaire, Paris 1807.

[2]) C. F. Gauss, Commentationes societatis reg. scient. Gotting. recentiores, Vol. VII, 1830. Ostwalds Klassiker Bd. 135.

Nähe der Oberfläche gebracht werden müssen. Die zu leistende Arbeit wird der Oberflächenvergrößerung proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die Oberflächenspannung.

Die LAPLACEsche Theorie sieht von der Existenz eines Dampfes der Flüssigkeit ab und behandelt ferner die Flüssigkeit als inkompressibel. Die Dichte der Flüssigkeit wird bis zu einer mathematischen Grenzfläche, der „Oberfläche", als dieselbe wie im Innern der Flüssigkeit angenommen; außerhalb dieser Fläche wird die Dichte Null gesetzt. Wir nennen die konstante Dichte der Flüssigkeit ϱ.

Die Kräfte zwischen zwei Massenteilchen mit den Massen dm_1, dm_2 werden als nur von ihrem gegenseitigen Abstande r abhängig angenommen, sollen also nicht von der Orientierung der Teilchen gegeneinander abhängen. Sie sind stets in Richtung der Verbindungslinie beider Massen gerichtet und seien gegeben durch:

$$\varphi(r)\,dm_1\,dm_2\,,$$

so daß $\varphi(r)$ die Kraft zwischen zwei Masseneinheiten im Abstand r darstellt[1]). Die Kraft hat nur merkbare Werte für nicht zu große Werte von r [2]).

Es ist zweckmäßig, an Stelle der Kraft $\varphi(r)$ das Potential $\psi(r)$ dieser Kraft einzuführen, gemäß:

$$\psi(r) = \int_r^\infty \varphi(r)\,dr\,. \tag{233}$$

Es gibt die Arbeit an, welche geleistet werden muß, um die Masseneinheiten aus unendlichem Abstand einander bis zum Abstand r zu nähern.

Auf Grund dieser Ansätze läßt sich die Arbeit berechnen, welche zur Erzeugung von 1 cm² Flüssigkeitsoberfläche geleistet werden muß. Wir wollen diese Berechnung hier nicht durchführen, sondern nur das Resultat angeben. Die genannte Arbeit ist gleich dem Überschuß $\mathfrak{u}$ an potentieller Energie, welche die Flüssigkeitsmenge pro cm² Oberfläche mehr hat, als sie es hätte, wenn sie in der Oberfläche an weitere Flüssigkeit grenzte. Für $\mathfrak{u}$ ergibt sich:

$$\mathfrak{u} = 2\,\pi\,\varrho^2\,\tfrac{1}{2}\int_0^\infty \chi(r)\,r\,dr\,. \tag{234}$$

---

1) Für anziehende Kräfte hat $\varphi(r)$ negative Werte.

2) Damit die LAPLACEschen Überlegungen durchführbar sind, muß φ für größere Abstände stärker verschwinden als $1/r^5$.

Hierin leitet sich die Funktion $\chi(r)$ aus $\psi(r)$ ab gemäß:

$$\chi(r) = \int_r^\infty \psi(r)\, r\, dr. \tag{235}$$

$\mathfrak{u}$ ist von der Krümmung der Oberfläche unabhängig, solange die Krümmungsradien groß gegenüber den Strecken sind, über welche $\varphi(r)$ wirkt[1]).

Setzen wir:

$$H = 2\,\pi\,\varrho^2 \int_0^\infty \chi(r)\, r\, dr, \tag{236}$$

so wird:

$$\mathfrak{u} = \frac{H}{2}. \tag{237}$$

Diese Größe ist in der LAPLACEschen Theorie mit der Oberflächenspannung zu identifizieren:

$$\mathfrak{u} = \sigma = \frac{H}{2}. \tag{238}$$

Denn die ganze Energie ist hier potentiell, und die Arbeit, die bei Vergrößerung der Oberfläche geleistet wird, ist daher gleich der damit verbundenen Vermehrung der potentiellen Energie[2]).

Nach der LAPLACEschen Theorie läßt sich ferner die Abhängigkeit des Druckes in der Flüssigkeit von der Krümmung der Oberfläche berechnen. Man hat dazu nur nötig, die Kraft zu berechnen, welche die anziehenden Kräfte auf ein senkrecht in die Flüssigkeit hineinragendes Flüssigkeitssäulchen ausüben, das 1 cm^2 Querschnitt und eine solche Länge hat, daß sein unteres Ende weit genug im Innern der Flüssigkeit liegt, um keine Kräfte mehr zu erfahren. Auch diese

---

[1]) Die strengen mathematischen Bedingungen hierfür mögen übergangen werden.

[2]) Hierin liegt ein Widerspruch der LAPLACEschen Theorie mit der Thermodynamik der Oberflächenspannung. $H = 2\,\sigma$ hängt hier insofern von der Temperatur ab, als dies die Dichte ϱ tut. Also kann nach der Thermodynamik σ nicht mit $\mathfrak{u}$ identisch sein. Der Widerspruch löst sich dadurch, daß nach der LAPLACEschen Theorie auch ϱ unabhängig von T sein muß, da diese Theorie keine Temperaturbewegung der Moleküle kennt. Die Theorie wird also nur für sehr tiefe Temperaturen nicht in Widerspruch mit der Wirklichkeit sein können. In der Tat verschwindet dann nach dem NERNSTschen Wärmesatz einerseits $\frac{d\varrho}{dT}$, andererseits wird dann σ mit $\mathfrak{u}$ identisch.

Berechnung wollen wir nicht ausführen. Ist die Oberfläche eben, so ergibt sich für den Druck p_i im Innern der Flüssigkeit:

$$p_i = 2\,\pi\,\varrho^2 \int_0^\infty \chi(r)\,d\,r\,, \tag{239}$$

wobei $\chi(r)$ durch (235) definiert ist.

Setzen wir:

$$K = 2\,\pi\,\varrho^2 \int_0^\infty \chi(r)\,d\,r\,, \tag{240}$$

so wird für eine ebene Oberfläche:

$$p_i = K\,. \tag{241}$$

Ist die Oberfläche nicht eben, sondern hat die mittlere Krümmung:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \tag{242}$$

wo $1/r_1$, $1/r_2$ die Hauptkrümmungen sind, so wird für genügend großes $\bar{r}$ ($\bar{r}$ groß gegenüber der Wirkungsweite der Kräfte):

$$p_i = K + \frac{H}{\bar{r}}\,. \tag{243}$$

H ist dabei durch (236) gegeben. Die mittlere Krümmung ist positiv zu rechnen, wenn die Flüssigkeitsoberfläche konvex, negativ, wenn sie konkav ist. Die Veranschaulichung von (243) ist bekannt: Im Falle konvexer Krümmung wird das Flüssigkeitssäulchen stärker, im Falle konkaver Krümmung schwächer nach innen gezogen als bei ebener Oberfläche. Da nach (238) H die doppelte Oberflächenspannung ist, so ist der von der Krümmung der Oberfläche herrührende Zusatzdruck:

$$\frac{2\,\sigma}{\bar{r}}\,.$$

Aus den Laplaceschen Überlegungen ergibt sich ferner noch die Energie pro Masseneinheit im Innern der Flüssigkeit zu:

$$-\frac{K}{\varrho}\,;$$

und die Arbeit, die notwendig ist, um die Masseneinheit aus dem Innern herauszubringen, d. h. die innere Verdampfungswärme λ_i, zu:

$$\lambda_i = \frac{K}{\varrho}\,. \tag{244}$$

Der Verlauf der Funktion $\chi(r)$ gestattet die Definition einer „*Wirkungssphäre*“ der Molekularkräfte in folgender Weise: Da $\chi(r)$ für größere Abstände sehr stark mit r abnimmt, so kann man den wirklichen Verlauf durch einen schematischen ersetzen, derart, daß $\chi(r)$ von $r = 0$ bis $r = \Delta$ einen endlichen konstanten Wert χ_0 hat, für alle $r > \Delta$ aber Null ist. χ_0 und Δ bestimmen sich dann daraus, daß sein muß:

$$K = 2\,\pi\,\varrho^2\,\chi_0\,\Delta\,, \tag{245}$$

$$H = 2\,\pi\,\varrho^2\,\chi_0\,\frac{\Delta^2}{2}\,. \tag{246}$$

Gemäß dieser Definition ist dann der „*Radius Δ der Wirkungssphäre*“ gegeben durch:

$$\Delta = \frac{2\,H}{K}\,. \tag{247}$$

Nach (238) und (244) berechnet sich danach der Radius der Wirkungssphäre in der LAPLACEschen Theorie aus der Oberflächenspannung σ und der inneren Verdampfungswärme λ_i zu:

$$\Delta = \frac{4\,\sigma}{\lambda_i\,\varrho}\,. \tag{248}$$

Die LAPLACEsche Theorie kennt keine kinetische Energie der Massenteilchen, sondern nur potentielle. Demgemäß sind in ihr $\mathfrak{u}$ und σ identisch. Nach dem NERNSTschen Wärmesatz wird letzteres um so besser zutreffen, je tiefer die Temperatur ist[1]). Nehmen wir einen Stoff, für den schon im gewöhnlichen Temperaturbereich $\mathfrak{u}$ und σ nicht sehr voneinander verschieden sind, z. B. Quecksilber, für welches bei 40° C $\sigma = 479{,}7$ und $\mathfrak{u} = 552{,}6$ erg/cm² ist[2]). Ferner ist $\lambda_i \cong 70$ cal/g $\cong 300 \cdot 10^7$ erg/g; $\varrho = 13{,}5$ g/cm³. Wir erhalten so, wenn wir in (248) $\mathfrak{u}$ an Stelle von σ einsetzen, für Δ den Wert:

$$\Delta \cong \frac{4 \cdot 553}{13{,}5 \cdot 300 \cdot 10^7} \cong 5{,}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}\,,$$

also von der Größenordnung der Moleküldimensionen.

Der innere Druck K wird im selben Falle:

$$K = \frac{2\,H}{\Delta} = \frac{4\,\mathfrak{u}}{\Delta} = \lambda_i\,\varrho \cong 4 \cdot 10^{10} = 4 \cdot 10^4\ \text{Atm.}$$

---

[1]) Vgl. Anm. [2]), S. 247.

[2]) W. D. HARKINS u. L. E. ROBERTS, Journ. Amer. Chem. Soc. *44*, 656. 1922.

§ 2. Die van der Waalssche Theorie der Oberflächenspannung.

In der Laplaceschen Theorie treten neben der Dichte der Flüssigkeit die beiden durch die Kräftefunktion oder deren Potentialfunktion gegebenen und durch sie verknüpften Größen K/ϱ und H/ϱ als Konstanten auf. Die Form der Oberfläche einer Flüssigkeit wird aber lediglich durch die Größe H bestimmt, welche in dieser Theorie die doppelte Oberflächenspannung darstellt. Obwohl nun das Verhältnis des inneren Druckes $p_i = K$ bei ebener Oberfläche zum Zusatzdruck $H/\bar{r}$ bei gekrümmter Oberfläche $2\,\bar{r}/\varDelta$ beträgt [vgl. (243) und (247)], d. h. obwohl der innere Druck — außer für sehr große Krümmungen — sehr viel größer als jener Zusatzdruck ist, spielt er für die Form der Oberfläche neben jenem Zusatzdruck gar keine Rolle. Diese eigentümliche Tatsache bildete für van der Waals einen der Ausgangspunkte für eine nähere Analyse der Laplaceschen Grundgedanken und die Entwicklung seiner Theorie der Oberflächenspannung[1]). In der Wiedergabe dieser Theorie wollen wir uns auf die wesentlichen Züge beschränken.

Wir haben oben schon bemerkt (s. Anm. [2]) auf S. 247), daß für endliche Temperaturen die Laplacesche Theorie mit der Thermodynamik in Konflikt gerät, da sie keine Temperaturbewegung der Moleküle kennt. van der Waals beleuchtet diesen Widerspruch noch in etwas anderer Weise.

Nach Laplace ist die Kraft, mit der ein senkrecht von der Oberfläche in die Flüssigkeit hineinragendes Säulchen nach innen gezogen wird (im Falle der ebenen Oberfläche), durch K gegeben. Laplace stellt sich aber nicht die Frage, welche Kraft dieser Kraft das Gleichgewicht hält. Mit anderen Worten, er fragt nicht danach, warum sich die Flüssigkeit unter diesem enormen Druck nicht zusammenzieht. Man kann natürlich annehmen, daß eine noch so geringe Kompression der Flüssigkeit sofort einen Gegendruck hervorruft, welcher diesem Druck K das Gleichgewicht hält, so daß die Dichte als konstant angesehen werden kann, und das ist wohl auch bei Laplace die (unausgesprochene) Meinung. van der Waals aber bemerkt, daß dieses nicht die einzige Ursache für das ein-

[1]) J. D. van der Waals, Zs. f. phys. Chem. *13*, 657. 1894; van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, Abschnitt VI. Amsterdam-Leipzig 1908.

tretende Gleichgewicht sein kann. Denn wir wissen, daß die Moleküle in der Flüssigkeit in Temperaturbewegung begriffen sind, und daß diese Temperaturbewegung einen „*thermischen Druck*“ hervorruft, welcher (bei gegebener Temperatur) von der Dichte abhängt. Nach dem VAN DER WAALSschen Ansatz beträgt dieser:

$$\frac{RT}{v-b},$$

wo $v = M/\varrho$ das Molvolumen und b das vierfache wirkliche Volumen der als harte Kugeln angesehenen Moleküle ist, die in einem Mol des Stoffes enthalten sind. (Auf die mehr oder weniger genaue Gültigkeit dieses Ansatzes kommt es für die hier anzustellenden Überlegungen übrigens nicht an.) Dieser thermische Druck ist es, welcher dem Druck K, den VAN DER WAALS den „*Binnendruck*“ nennt, das Gleichgewicht hält. In dem thermischen Druck sind die bei großer Annäherung der Moleküle auftretenden abstoßenden Kräfte schon mitenthalten, insofern als die Moleküle als harte Kugeln angesehen werden. Den Druck $H/\bar{r}$, welcher im Falle einer gekrümmten Oberfläche zu K hinzukommt, nennt VAN DER WAALS den „*Kapillardruck*“.

Betrachtet man so das Zustandekommen des Gleichgewichts als ein Wechselspiel von Binnendruck und Kapillardruck einerseits und thermischem Druck andererseits, so folgt daraus sofort, daß die LAPLACEsche Annahme konstanter Dichte bis an eine mathematische Oberfläche nicht aufrechterhalten werden kann. Denn in dem in die Flüssigkeit hineinragenden Säulchen nimmt der von den anziehenden Molekularkräften herrührende Druck nach dem Innern der Flüssigkeit zu. Also muß dies auch für den ihm das Gleichgewicht haltenden thermischen Druck gelten. Da einer Änderung des thermischen Druckes aber eine Änderung der Dichte entspricht, so kann auch die Dichte der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche nicht konstant sein.

Daß die Annahme bis an eine mathematische Grenzfläche konstanter Dichte zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führt, zeigt VAN DER WAALS, indem er die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung betrachtet. Er verallgemeinert zunächst die LAPLACEsche Theorie dahin, daß die Anwesenheit des Dampfes berücksichtigt wird, indem die Dampfdichte ϱ' und die Flüssigkeits-

dichte ϱ'' bis zu einer mathematischen Grenzfläche als konstant an gesehen werden. Dann wird in analoger Weise wie bei LAPLAC die Oberflächenspannung:

$$\sigma = \frac{H''}{2} (\varrho'' - \varrho')^2 ,$$

wo

$$H'' = \frac{H}{\varrho''^2} = 2\pi \int_0^\infty \chi(r) \cdot r \cdot dr$$

gesetzt ist. Hieraus folgt:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{H''}{2} \frac{d}{dT} (\varrho'' - \varrho')^2 .$$

Betrachtet man speziell den Wert von $\frac{d\sigma}{dT}$ für die kritische Tem peratur, so muß dieser verschwinden, denn es ist $\frac{d\sigma}{dT} = -\mathfrak{s}$ [sieh (198)], und wenn beim kritischen Punkt beide Phasen identisc werden, dann muß natürlich der Entropieüberschuß $\mathfrak{s}$ verschwinde Es müßte also hiernach auch $\frac{d}{dT} (\varrho'' - \varrho')^2$ im kritischen Punk verschwinden. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß dies nicht der Fa ist. Die Annahme konstanter Dichten ist also mit der Erfahrun nicht vereinbar. Vielmehr ist als Folge der Temperaturbewegun der Moleküle eine Übergangsschicht zwischen Flüssigkeit und Dam anzunehmen, in der die Dichte senkrecht zur Oberfläche variier

Die übrigen Grundannahmen von LAPLACE: Existenz einer nu vom Abstand r abhängigen Kraftfunktion behält VAN DER WAALS be ohne für die Natur dieser Kräfte eine Erklärung zu geben. In dies Hinsicht geht er also nicht über LAPLACE hinaus, wenn er auch fi die Form dieser Kraftfunktionen versuchsweise gelegentlich eine speziellen Ansatz benutzt[1]).

[1]) Dieser spezielle Ansatz lautet für das Potential: $\psi = -\frac{A e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$, wo eine kleine Länge ist, welche ein Maß für den Radius der Wirkungssphä gibt. BAKKER baut seine Theorie der Oberflächenspannung ganz auf dies Potentialfunktion auf. G. BAKKER, Zs. f. phys. Chem. *28*, 708. 1899; *33*, 4 1900; *34*, 168. 1900; *36*, 681. 1901; *42*, 68. 1903; *48*, 1. 1904; *51*, 344. 190 *56*, 95. 1906; *59*, 218. 1907; *73*, 641. 1910; *80*, 129. 1912; *86*, 129. 1914; 1. 1915; *90*, 89, 359. 1915; *91*, 571, 641. 1916; *93*, 154, 570. 1918; Ann.

Infolge der Annahme variabler Dichte ist nun die Berechnung der Oberflächenspannung nicht mehr so einfach wie bei LAPLACE. Denn hierzu muß der Verlauf der Dichte der freien Energie in der Übergangsschicht bekannt sein, und um diesen berechnen zu können, ist erst die Kenntnis der Dichteverteilung notwendig. Um nun zunächst die Dichteverteilung zu finden, kann man mit VAN DER WAALS folgendermaßen verfahren: Man berechnet zuerst die freie Energie für eine beliebige Dichteverteilung, welche nur der Forderung genügt, daß sie über eine endliche Strecke von der Dichte ϱ'' der Flüssigkeit zur Dichte ϱ' des Dampfes führt, und die im übrigen natürlich nur in Richtung senkrecht zur Oberfläche variiert. Die wirkliche Dichteverteilung ist dann diejenige, welche vor allen anderen Verteilungen durch ein Minimum der freien Energie (bei konstanter Temperatur, konstantem Volumen und konstanter Gesamtmasse) ausgezeichnet ist.

Um die Rechnung ausführen zu können, nimmt VAN DER WAALS an, daß die Dichte als stetig veränderlich angesehen werden könne. Da nun die Molekularkräfte nur über sehr kleine Strecken wirken, so wird es für die Dichte der freien Energie an einer Stelle nicht auf die gesamte Dichteverteilung, sondern nur auf die Dichteverteilung in der unmittelbaren Umgebung dieser Stelle ankommen. Wir wollen hier im folgenden nicht mit der Dichte, sondern mit der Moldichte n rechnen, und demgemäß auch die Kraft- und Potentialfunktion nicht auf 1 g, sondern auf 1 Mol beziehen. Nennen wir $n(z)$ diese Dichteverteilung in Abhängigkeit von einer zur Oberfläche senkrechten Koordinate z, so wird sich also die Dichte der freien Energie an der Stelle z durch $n(z)$ und die Differentialquotienten von $n(z)$ nach z an der Stelle z ausdrücken lassen.

Nach VAN DER WAALS bekommt man[1]) zunächst für die Dichte $u_p(z)$ der potentiellen Energie an der Stelle z den Ausdruck:

$$u_p(z) = -2\pi n^2 \int_0^\infty \chi(r)\,dr - 2\pi n \frac{1}{2} \frac{d^2 n}{dz^2} \int_0^\infty \chi(r)\,r^2\,dr - \cdots, \quad (249)$$

wo für $n, \frac{d^2 n}{dz^2}, \ldots$ die Werte an der Stelle z zu nehmen sind,

Phys. *14*, 609. 1904; *15*, 543. 1904; *17*, 471. 1905; *20*, 35. 1906; *23*, 532. 1907; *26*, 35. 1908; *29*, 738. 1909; *54*, 245. 1917; Phil. Mag. (6) *17*, 333. 1909; *20*, 135. 1910.

[1]) Bezüglich der Ausrechnung sei auf VAN DER WAALS verwiesen; l. c. S. 250 unter [1]).

und $\chi(r)$ dieselbe Funktion [s. (235)] wie bei LAPLACE ist. (Nur hier bei uns auf 1 Mol statt auf 1 g bezogen.) Wir brechen hier die Entwicklung nach dem zweiten Gliede ab[1]). In dem Ausdruck für $u_p(z)$ fehlen alle Glieder mit geraden Ableitungen von $n(z)$.

Daß letzteres der Fall sein muß, ist leicht einzusehen. Die Dichte wird von der Stelle z aus entwickelt zu:

$$n(z+x) = n(z) + \left(\frac{dn}{dz}\right)_z x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 n}{dz^2}\right)_z x^2 + \cdots,$$

wo x der Abstand von der Stelle z, senkrecht zur Oberfläche gemessen, ist.

Man betrachte die Beiträge, welchen zwei ebene, zur z-Richtung senkrechte Schichten der Dicke dx in den Abständen $+x$ und $-x$ zum Potential am Orte z liefern. Diese sind für die beiden Schichten $n(z-x)\,dx$ bzw. $n(z-x)\,dx$ proportional. Da beide Schichten symmetrisch zu z liegen, so ist der Proportionalitätsfaktor für beide Schichten derselbe, es heben sich also in der Entwicklung für das Potential die Glieder mit geraden Potenzen von x fort. Dieses gilt für alle x, also heben sich diese Glieder auch im Gesamten fort. Dies ist nicht nur für das Potential, sondern auch für die Dichte der potentiellen Energie der Fall.

Setzen wir:

$$2\pi \int_0^\infty \chi(r)\,dr = a_w, \tag{250}$$

$$2\pi \int_0^\infty \chi(r)\,r^2\,dr = c, \tag{250a}$$

welche beiden Größen nur von der Potentialfunktion der Molekularkräfte abhängen, so wird die Dichte der potentiellen Energie an der Stelle z:

$$u_p(z) = -a_w n^2 - \frac{c}{2} n \frac{d^2 n}{dz^2} - \cdots. \tag{251}$$

Hierin gibt das erste Glied den Wert an, der im Innern einer homogenen Masse der Dichte n gelten würde.

Um die Dichte der freien Energie zu bekommen, ist noch die Kenntnis der Dichte der kinetischen Energie und der Entropiedichte erforderlich. Für letztere nimmt VAN DER WAALS an, daß sie nur von der Dichte an der Stelle selbst, nicht von der Dichteverteilung in der Umgebung abhänge[2]). Sie ist dann also dieselbe Funktion von n wie in der

[1]) BAKKER zeigt, daß das nicht zulässig ist, wenn die von ihm benutzte Potentialfunktion verwendet wird. Vgl. die Anmerkung [1]) auf S. 252.

[2]) Dieser Ansatz ist identisch mit der Annahme, daß der thermische Druck nur von der Dichte und nicht von der Dichteverteilung abhängt, und auch in allen Richtungen gleich ist. J. D. VAN DER WAALS JR. hat gezeigt, daß

homogenen Masse. Dasselbe wird für die kinetische Energie angenommen. Dann können wir für die Dichte der freien Energie an der Stelle z schreiben:

$$f = u - Ts = u^{(0)} - T \cdot s^{(0)} - \frac{c}{2} n \frac{d^2 n}{d z^2}$$

oder:

$$f = f^{(0)} - \frac{c}{2} n \frac{d^2 n}{d z^2}, \tag{252}$$

wo $u^{(0)}$, $s^{(0)}$, $f^{(0)}$ Energie-, Entropie- und freie Energie-Dichte bedeuten, die an der Stelle z vorhanden wären, wenn in der Umgebung die Dichte konstant gleich $n(z)$ wäre. Die Funktion $f^{(0)}$ ist (bis auf eine lineare Funktion der Temperatur) bekannt, wenn die Zustandsgleichungen des Stoffes bekannt sind[1]).

Damit ist also die Verteilung der freien Energie durch die Dichteverteilung ausgedrückt. Es ist nunmehr diejenige Dichteverteilung zu suchen, welche einem Minimum der freien Energie entspricht.

Die freie Energie einer Säule von 1 cm² Querschnitt, welche von einer im Innern der Flüssigkeit liegenden Stelle z'' bis zu einer im Innern des Dampfes liegenden Stelle z' reicht, ist:

$$F = \int_{z''}^{z'} f\, dz = \int_{z''}^{z'} \left[f^{(0)}(n) - \frac{c}{2} n \frac{d^2 n}{d z^2} \right] dz .$$

---

diese Annahme nicht völlig zutrifft (Versl. Kon. Akad. Amsterdam *34*, 896. 1925). Die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Entropiedichte von der Dichteverteilung in der Umgebung ist dann von ihm weiter durchgeführt. Sie ist noch weitgehender von J. W. DEKKER behandelt worden (Ann. d. Phys. [4] *82*, 1077. 1927). Da der Einfluß derselben aber für die wesentlichen Züge der Theorie von geringerer Bedeutung ist, sehen wir davon ab, auf diese Verbesserungen der ursprünglichen VAN DER WAALSschen Theorie einzugehen, um so mehr, als durch sie die Rechnungen bedeutend kompliziert werden. Wir begnügen uns deshalb mit diesem Hinweis und werden uns im folgenden auf einige Bemerkungen über die Abänderungen beschränken, welche sich nach DEKKER an den Resultaten der ursprünglichen Theorie ergeben.

[1]) Nach der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung wird die Entropiedichte:

$$s = s^{(0)} = n\, c_{v\,\infty} \log T + n R \log\left(\frac{1}{n} - b\right) + n\, s_0 .$$

Ferner wird die Energiedichte im Innern einer homogenen Masse der Dichte n:

$$u^{(0)} = n\, c_{v\,\infty} T - a_w \cdot n + n\, u_0 ;$$

doch benötigen wir diese Ausdrücke hier nicht.

Diese muß ein Minimum sein bei konstantem Volumen, d. h. konstantem z'' und z', konstanter Temperatur T und konstanter Gesamtmolzahl:

$$N = \int_{z''}^{z'} n\, dz.$$

Multiplikation der letzteren Nebenbedingung mit einem konstanten Parameter $-\mu$, Addition zu F und Nullsetzen der Variation des so erhaltenen Ausdruckes liefert als Gleichgewichtsbedingung für $n(z)$ die Differentialgleichung[1]):

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} = \mu + c\frac{d^2 n}{d z^2}. \tag{253}$$

Die Bedeutung des konstanten Parameters μ ist die des thermodynamischen Potentials

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} = \frac{\partial f''}{\partial n''} = \mu$$

im Innern von Flüssigkeit und Dampf, wo $\frac{d^2 n}{d z^2}$ verschwindet.

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist durch die Grenzbedingungen bestimmt, daß im Innern der Flüssigkeit bzw. des Dampfes die Dichten diejenigen konstanten Werte n'' bzw. n' haben, welche die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für das Innere der Phasen erfüllen.

Ein allgemeiner Weg zur Berechnung von σ ist dadurch vorgezeichnet. Man hätte diese Differentialgleichung zu lösen, d. h. $n(z)$ zu bestimmen, dann nach (252) $f(z)$, und damit durch Integration über z die gesamte freie Energie zu berechnen. Zieht man von der so erhaltenen freien Energie die freie Energie ab, welche man bekommen würde, wenn die Dichten bis an eine mathematische Grenzfläche konstant gleich n'' bzw. n' wären, und die beiden Phasen ganz im Innern von Phasen gleicher Dichte lägen, so erhält man

[1]) Bei Ausführung der Variation ist zu bedenken, daß durch die Variation von $n(z)$ auch diejenige von $\frac{d^2 n}{d z^2}$ gegeben ist, und daß an den Grenzen z'' und z' nicht variiert wird. Dann folgt durch zweimalige partielle Integration:

$$\int_{z''}^{z'} n\, \delta\left(\frac{d^2 n}{d z^2}\right) dz = \int_{z''}^{z'} \frac{d^2 n}{d z^2}\, \delta n\, dz.$$

den Überschuß an freier Energie pro cm², d. h. die Oberflächenspannung. Die mathematische Grenzfläche ist dabei so gelegt zu denken, daß die Gesamtmasse zwischen z' und z'' bei der gedachten Dichteverteilung dieselbe wie bei der wirklichen Dichteverteilung ist[1]).

Die Integration der Differentialgleichung (253) ist nun im allgemeinen wegen der komplizierten Form der Funktion $f^0(n)$ nicht durchzuführen. Indessen lassen sich aus der allgemeinen Form dieser Funktion, wie sie der S-Form der p-v-Isothermen entspricht, Schlüsse über die allgemeine Form der Dichteverteilung ziehen. Eine nähere Diskussion ergibt für den Dichteverlauf beim Durchgang durch die Grenzschicht ein Verhalten, wie es qualitativ in der Fig. 29 dargestellt ist.

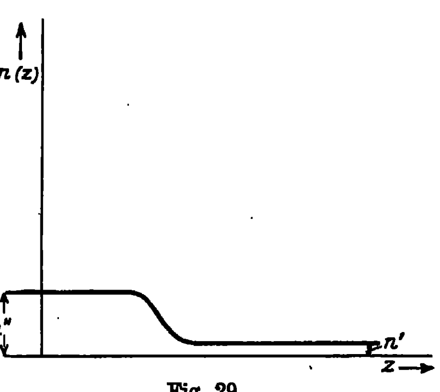


Fig. 29.

Die Zwischenwerte zwischen n'' und n' entsprechen Punkten der Isothermen, welche in homogenen Phasen instabil sind. VAN DER WAALS zeigt indessen, daß trotzdem der gezeichnete Verlauf eine stabile Dichteverteilung darstellt.

Zur Berechnung von σ ist es nun aber nicht notwendig, die Differentialgleichung für $n(z)$ zu lösen, d. h. den Dichteverlauf zu berechnen. Zunächst läßt sich nämlich σ durch die Dichteverteilung allein ausdrücken zu:

$$\sigma = c\int_{z''}^{z'}\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 dz, \tag{254}$$

wo die Integration von einer beliebigen Stelle z'' im Innern der Flüssigkeit bis zu einer beliebigen Stelle z' im Innern des Dampfes zu erstrecken ist.

Der Ausdruck (254) für σ ergibt sich in folgender Weise. Man berechne zunächst die Verteilung der freien Energiedichte $f(z)$. Nach der Gleichgewichtsbedingung (253) ist:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} = \mu + c\frac{d^2 n}{dz^2}.$$

[1]) Vgl. Anm. [1]) auf S. 224.

Daraus ergibt sich durch Integration von z'' bis z:

$$f^{(0)} = \mu (n - n'') + c \int\limits_{z''}^{z} \frac{d^2 n}{d z^2} \frac{d n}{d z} d z .$$

Partielle Integration gibt:

$$f^{(0)} = \mu (n - n'') + \frac{c}{2} \left(\frac{d n}{d z}\right)^2 + f'', \tag{255}$$

denn es verschwindet $\frac{d n}{d z}$ für $n = n''$, und es wird dort $f^{(0)} = f''$. Nun ist (vgl. 208 a):

$$f'' = \mu n'' - p_D . \tag{256}$$

Hiernach und nach (252) wird aus (255):

$$f = \mu n + \frac{c}{2} \left[\left(\frac{d n}{d z}\right)^2 - n \frac{d^2 n}{d z^2} \right] - p_D .$$

Integration zwischen z'' und z' liefert:

$$\int\limits_{z''}^{z'} f d z = \mu \int\limits_{z''}^{z'} n d z - p_D (z' - z'') + c \int\limits_{z''}^{z'} \left(\frac{d n}{d z}\right)^2 d z , \tag{257}$$

wobei das letzte Glied durch partielle Integration folgt, da $\frac{d n}{d z}$ an den Grenzen verschwindet.

Dies ist die gesamte freie Energie einer zur Oberfläche senkrechten Säule von 1 cm² Querschnitt zwischen z'' und z'. Wir wollen den Überschuß der freien Energie über den Fall haben, wo mit konstanten Dichten n'', n' die Phasen bis an eine mathematische Fläche reichen würden und die freien Energien pro Volumeneinheit bis an diese Fläche dieselben wären, als wenn die Massen beider Phasen ganz im Innern von Flüssigkeit bzw. Dampf lägen. Die Fläche muß dabei so gelegt sein, daß die Gesamtmasse für die fiktive Dichteverteilung dieselbe wie bei der wirklichen ist. Ist z_0 die Lage der Fläche, so muß also sein:

$$n'' (z_0 - z'') + n' (z' - z_0) = \int\limits_{z''}^{z'} n d z. \tag{258}$$

Die Dichten der freien Energien im Innern der Phasen sind nach (256):

$$f'' = \mu n'' - p_D ; \qquad f' = \mu n' - p_D .$$

Die freie Energie für den fiktiven Fall wird also:

$$\int\limits_{z''}^{z_0} f'' d z + \int\limits_{z_0}^{z'} f' d z = \mu [n'' (z_0 - z'') + n' (z' - z_0)] - p_D (z' - z'')$$

$$= \mu \int\limits_{z''}^{z'} n d z - p_D (z' - z'') \quad [\text{nach } (258)] . \tag{259}$$

Der Überschuß von (257) über (259) ist der freie Energieüberschuß $\mathfrak{f}$ pro cm² Oberfläche, d. h. die Oberflächenspannung σ. Es wird also

$$\sigma = c \int\limits_{z''}^{z'} \left(\frac{d n}{d z}\right)^2 d z ,$$

q. e. d.

Von HULSHOF[1]), VAN DER WAALS[2]) sowie von BAKKER[3]) stammt noch eine andere Ableitung des Ausdruckes (254) für die Oberflächenspannung, welche ihr Zustandekommen anschaulicher macht als die oben wiedergegebene rein thermodynamische Ableitung. Es wird dabei das Gleichgewicht zwischen „thermischem Druck" und „Molekulardruck" (pro Flächeneinheit übertragene Molekularkräfte) in der Schicht betrachtet. Und zwar einmal in bezug auf ein Flächenelement, welches in der Schicht an der Stelle z parallel zur Oberfläche gelegt ist; und das andere Mal in bezug auf ein an derselben Stelle senkrecht zur Oberfläche gelegtes Flächenelement. Für die letztere Lage ergibt sich ein Überschuß des durch das Flächenelement übertragenen Molekulardruckes über denjenigen Molekulardruck, der durch das zur Oberfläche parallele Flächenelement übertragen wird. Für das zur Oberfläche parallele Flächenelement ist der thermische Druck mit dem Molekulardruck im Gleichgewicht; für das senkrecht zur Oberfläche gelegene Element bleibt also parallel zur Oberfläche ein Überschuß des Molekulardruckes übrig[4]), dem durch äußere Kräfte das Gleichgewicht gehalten werden muß. Dieser Überschuß variiert mit der Höhe z in der Grenzschicht, ja er hat sogar in verschiedenen Höhen verschiedenes Vorzeichen. Nennt man $\sigma'(z)$ diesen Überschuß, der an der Stelle z (pro Flächeneinheit gerechnet) übertragen wird, so findet man in Abhängigkeit von z eine Verteilung, wie sie in Fig. 30 dargestellt ist. Derjenige Teil der Grenzschicht, welcher der Flüssigkeit zugekehrt ist, liefert einen positiven Anteil zur Oberflächenspannung; man hat dort dilatierte Flüssigkeit. Der dem Dampf zugekehrte Teil liefert einen negativen Beitrag; man hat dort komprimierten Dampf. Für $\sigma'(z)$ ergibt sich:

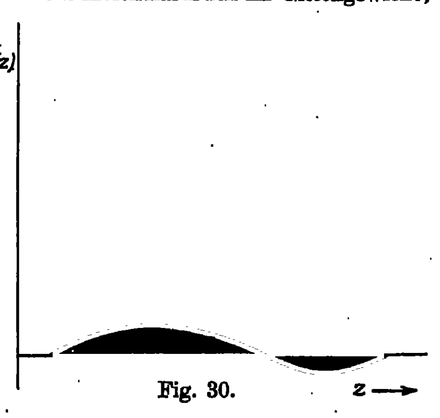


Fig. 30.

$$\sigma'(z) = \frac{c}{2}\left[\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 - n\frac{d^2 n}{dz^2}\right].$$

Durch Intergration über z erhält man die Oberflächenspannung als Flächeninhalt der gezeichneten Kurve zu:

$$\sigma = \int_{z'}^{z''} \sigma'(z)\,dz = \frac{c}{2}\int_{z'}^{z''}\left[\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 - n\frac{d^2 n}{dz^2}\right]dz = c\int_{z''}^{z'}\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 dz.$$

[1]) H. HULSHOF, Diss. Amsterdam 1900; Ann. d. Phys. (4) *4*, 165. 1901.

[2]) VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, Thermodynamik, Teil I, S. 254.

[3]) G. BAKKER, Zs. f. phys. Chem. *28*, 708. 1899; *33*, 477. 1900; *48*, 1. 1904; Ann. d. Phys. (4) *14*, 609. 1904.

[4]) Das ist auch dann noch der Fall, wenn der thermische Druck in verschiedenen Richtungen verschieden ist, wie das nach DEKKER aus der Abhängigkeit der Entropiedichte von der Dichteverteilung folgt.

Aus der Form des Ausdrucks (254) folgt zunächst, daß σ immer positiv ist. Dieser Ausdruck läßt sich noch umformen in ein Integral über die Moldichte n bzw. über das Molvolumen v. Dazu schreibe man zunächst:

$$\sigma = c\int\limits_{z''}^{z'}\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 dz = c\int\limits_{n''}^{n'}\frac{dn}{dz}\,dn. \tag{260}$$

Hierin läßt sich weiter $\frac{dn}{dz}$ als Funktion von n ausdrücken. Es wird[1]):

$$\frac{dn}{dz} = -\sqrt{\frac{2}{c}}\sqrt{p_D\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{n''}\right)+\bar{f}^{(0)}-\bar{f}''}\cdot\sqrt{n},$$

wobei auf das Vorzeichen der Wurzel zu achten ist[2]). Führt man an Stelle von n das Molvolumen $v = 1/n$ ein, so wird dies:

$$\frac{dn}{dz} = -\sqrt{\frac{2}{c}}\sqrt{p_D(v-v'')+\bar{f}^{(0)}-\bar{f}''}\sqrt{\frac{1}{v}}. \tag{260 a}$$

Ferner ist nun:

$$\bar{f}^{(0)}-\bar{f}'' = -\int\limits_{v''}^{v} p\,dv, \tag{260 b}$$

worin p als Funktion von v durch die Isotherme gegeben ist. Und schließlich gilt:

$$dn = -\frac{1}{v^2}\,dv. \tag{260 c}$$

Setzt man (260b) in (260a), alsdann (260a) und (260c) in (260) ein, so folgt:

$$\sigma = \sqrt{2c}\int\limits_{v''}^{v'}\sqrt{p_D(v-v'')-\int\limits_{v''}^{v} p\,dv}\;\frac{dv}{v^{\frac{5}{2}}}. \tag{261}$$

---

[1]) Es ist nämlich, wie durch Integration der Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$\frac{c}{2}\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 = p_D - \mu n + f^{(0)} \qquad \text{[nach (255) und (256)];}$$

oder, da

$$\mu = \bar{f}'' + \frac{p_D}{n''},$$

nach einfacher Umformung:

$$\frac{c}{2}\left(\frac{dn}{dz}\right)^2 = n\left[p_D\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{n''}\right)+\bar{f}^{(0)}-\bar{f}''\right].$$

[2]) Bei der gewählten Richtung von z ist das negative Zeichen zu nehmen.

Ist die thermische Zustandsgleichung bekannt, so steht rechts unter dem Integral eine bekannte Funktion von v, und σ wird durch Ausführung der Integration erhalten. Neben der Zustandsgleichung ist für die Oberflächenspannung lediglich die Konstante c maßgebend, die sich aus dem Kraftgesetz ableitet. Sie ist nach (250) und (250a) zwar mit der Konstanten a_w verknüpft, läßt sich aber nicht aus dieser berechnen.

Das Integral läßt sich nicht in geschlossener Form auswerten. In der Nähe der kritischen Temperatur kann es indessen durch Anwendung von Näherungsverfahren berechnet werden. Man findet dann[1]):

$$\sigma = \sqrt{2c}\sqrt{\frac{p_k}{v_k^2}}\,\frac{\beta}{6}\left(\frac{v' - v''}{v_k}\right)^3, \tag{264}$$

wo β ein Zahlenfaktor ist, der sich bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung zu $\sqrt{\frac{8}{3}}$ ergibt. p_k und v_k bedeuten den kritischen Druck bzw. das kritische Molvolumen.

Bedenkt man, daß

$$(v' - v'')^3 = \left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n''}\right)^3 = \left(\frac{n'' - n'}{n'\,n''}\right)^3,$$

und daß n', n'' in der Nähe der kritischen Temperatur nur wenig voneinander verschieden sind, so wird also in der Nähe der kritischen Temperatur σ der *dritten Potenz* der Differenz der Dichten und *nicht* wie nach Laplace *der zweiten Potenz* dieser Differenz proportional.

In der Nähe der kritischen Temperatur T_k gilt die Beziehung:

$$\frac{v' - v''}{v_k} = 2\gamma\sqrt{1 - \frac{T}{T_k}}. \tag{265}$$

Sie ist einerseits von Mathias empirisch aufgestellt, andererseits von van der Waals aus seiner Zustandsgleichung abgeleitet. γ ist dabei ein Zahlenfaktor, der bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung den Wert 2 hat. Es wird also nach (264) σ proportional[2])

$$\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{\frac{3}{2}}$$

---

[1]) Siehe van der Waals-Kohnstamm, l. c. S. 250 unter [1]).

[2]) Dieses Resultat bleibt auch in den Dekkerschen Ausführungen erhalten. Nur der Proportionalitätsfaktor wird etwas verkleinert.

oder proportional

$$(T_k - T)^{\frac{3}{2}}.$$

$\frac{d\sigma}{dT}$ wird mithin proportional

$$\sqrt{T_k - T},$$

und verschwindet für $T = T_k$, wie es sein muß. Die Kurve $\sigma(T)$ mündet also bei der kritischen Temperatur mit verschwindender Tangente in den Wert Null.

Nach der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung ist

$$\beta = \sqrt{\tfrac{3}{8}}, \qquad \gamma = 2.$$

Setzt man dies in (265) und (265) in (264) ein, und berücksichtigt, daß nach dieser Zustandsgleichung

$$p_k = \frac{1}{3}\frac{a_w}{v_k^2},$$

so wird:

$$\sigma = \frac{16}{3}\sqrt{c\,a_w}\,\frac{1}{v_k^2}\left(\frac{T_k - T}{T_k}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{266}$$

gültig in der Nachbarschaft der kritischen Temperatur.

Auf Grund experimenteller Daten wurde von DE VRIES[1]) an Stelle von (266) für die Temperaturabhängigkeit von σ eine Formel aufgestellt, die jener sehr ähnlich sieht; sie lautet:

$$\sigma = A\left(\frac{T_k - T}{T_k}\right)^{\alpha}. \tag{267}$$

Hierin soll α für alle „normalen" Stoffe nahe denselben Wert (etwa 1,23) haben und A eine Konstante sein, die von Stoff zu Stoff variiert.

Man kann nun allerdings aus der Übereinstimmung der Form dieser Formel mit dem Resultat der VAN DER WAALSschen Theorie nicht viel schließen. Denn gerade der Exponent, auf den es ankommt, stimmt nicht überein. Es reichen aber — worauf DEKKER hinweist — die Messungen gar nicht so nahe an die kritische Temperatur heran, daß man erwarten kann, den VAN DER WAALSschen Exponent 1,5 realisiert zu finden. Die DE VRIESsche Formel hat man als Interpolationsformel anzusehen. DEKKER berechnete unter Zugrundelegung seiner korrigierten VAN DER WAALSschen Theorie und mit Benutzung der empirischen reduzierten Zustandsgleichung

[1]) E. C. DE VRIES, Diss. Leiden 1893; Arch. Néerl. *28*, 210. 1894.

von KAMERLINGH-ONNES und KEESOM durch numerische Auswertung die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung für Temperaturen, die genügend weit unterhalb der kritischen liegen, um in den gemessenen Temperaturbereich zu fallen. Er fand, daß dort in der Tat eine Interpolationsformel von der Art der DE VRIESschen zur Darstellung der theoretisch sich ergebenden Abhängigkeit geeignet ist mit etwas temperaturabhängigem Exponenten, der sich nur wenig kleiner als der aus den experimentell bestimmten Werten abgeleitete Exponent ergab (1,16 bis 1,18 statt 1,23).

Von Interesse ist die Frage nach der *Dicke der Übergangsschicht* von der Flüssigkeit zum Dampf, welche die VAN DER WAALSsche Theorie ergibt. Um diese Frage streng zu beantworten, hätte man die Differentialgleichung (253) für die Dichteverteilung zu integrieren. Diese Integration ist aber kaum durchzuführen. Man kann indessen eine Abschätzung vornehmen, indem man von der Formel (254) ausgeht und in dieser den Wert von $\left(\frac{dn}{dz}\right)^2$ durch einen Mittelwert ersetzt, derart, daß die Dicke δ der Schicht definiert ist durch:

$$\int_{z''}^{z'} \left(\frac{dn}{dz}\right)^2 dz = \frac{(n''-n')^2}{\delta^2}\,\delta = \frac{(n''-n')^2}{\delta}.$$

Dann wird nach (254):

$$\delta = c\,\frac{(n''-n')^2}{\sigma}. \tag{268}$$

Hierin ist allerdings c unbekannt. Es hängt mit der Größe a_w zusammen, läßt sich aber nicht daraus berechnen. Nach (250) und (250a) war ja:

$$a_w = 2\pi \int_0^\infty \chi(r)\,dr,$$

$$c = 2\pi \int_0^\infty \chi(r)\,r^2\,dr.$$

Diese Ausdrücke gestatten die Definition des Radius einer „Wirkungssphäre" durch:

$$a_w = 2\pi\chi_0 \Delta,$$

$$c = 2\pi\chi_0 \frac{\Delta^3}{3},$$

worin die konstanten Werte χ_0 und Δ so zu bestimmen sind, daß die richtigen Werte von a_w und c resultieren. Hieraus ergibt sich:

$$\Delta^2 = \frac{3\,c}{a_w} \qquad \text{oder} \qquad c = \frac{\Delta^2\,a_w}{3}.$$

Führt man dies in (268) ein, so kommt:

$$\delta = \frac{\Delta^2}{3}\,\frac{a_w}{\sigma}\,(n'' - n')^2.$$

Setzt man noch nach VAN DER WAALS:

$$a_w = 3\,p_k\,v_k^2; \qquad \text{ferner:} \qquad n'' = \frac{1}{v''}; \qquad n' = \frac{1}{v'},$$

so erhält man:

$$\delta = \Delta^2\,\frac{p_k\left(\frac{v_k}{v''} - \frac{v_k}{v'}\right)^2}{\sigma}. \tag{269}$$

Hierin kommt noch der unbekannte Radius Δ der Wirkungssphäre vor. Einen Absolutwert für die Schichtdicke kann man also nicht angeben, ohne eine Annahme über Δ zu machen. Aus der Formel erkennt man zunächst, daß der Radius der Wirkungssphäre kein Maß für die Dicke der Übergangsschicht darstellt (und umgekehrt). Letztere ist von der Temperatur abhängig und nimmt mit Annäherung an die kritische Temperatur stark zu, denn es nimmt σ schneller mit steigendem T ab als

$$\left(\frac{v_k}{v''} - \frac{v_k}{v'}\right)^2.$$

Eine Anschauung hiervon gibt die Tabelle 10, in welcher in der zweiten bzw. dritten Spalte für verschiedene Temperaturen die Werte von σ und $\left(\frac{v_k}{v''} - \frac{v_k}{v'}\right)$ für Äthyläther eingetragen sind. Die vierte Spalte enthält ferner den Wert des Faktors auf der rechten Seite von (269), d. h. das Verhältnis δ/Δ^2 unter Benutzung des Wertes $p_k = 3{,}6 \cdot 10^7$ dyn/cm² für Äthyläther.

Nimmt man für Δ plausible Werte an, so kann man auch die Größenordnung von δ angeben. Setzen wir etwa Δ gleich 3/2mal dem Moleküldurchmesser und berechnen diesen aus dem Molvolumen $v = 91$ cm³ des Äthers bei tiefer Temperatur zu $(v/\mathsf{N})^{\frac{1}{3}} = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm,

so ergeben sich mit $\Delta = \frac{3}{2} \cdot 5{,}3 \cdot 10^{-8} = 7{,}95 \cdot 10^{-8}$ cm für die Dicke δ der Übergangsschicht die in der letzten Spalte der Tabelle 10 angegebenen Werte.

Tabelle 10.

Dicke der Übergangsschicht für Äthyläther.

T (absolut)	σ (dyn/cm)	$\left(\frac{v_k}{v''} - \frac{v_k}{v'}\right)$	$\delta/\Delta^2 \cdot 10^{-6}$ (cm^{-1})	$\delta \cdot 10^8$ (cm)
273	19,20	2,8	14,7	9, 3
323	12,94	2,55	18,1	11,4
373	7,63	2,26	24,1	15,2
423	2,88	1,76	38,7	24,4
443	1,33	1,44	56,0	35,3
463	0,16	0,78	137	86
466	0,04	0,53	252	159
467 (T_k)	0	0		

Für tiefere Temperaturen wird also hiernach δ nur etwa zweimal so groß wie der Moleküldurchmesser; für diese wird also die Voraussetzung der stetigen Dichteänderung und die Anwendung der thermodynamischen Methoden in der Theorie bedenklich.

Zu ähnlichen Werten für die Schichtdicken gelangt Bakker in seiner Kapillaritätstheorie. Jedoch können wir auf diese hier nicht eingehen. Sie fußt im wesentlichen auf denselben Grundgedanken wie die van der Waalssche Theorie, setzt aber für den Verlauf des Anziehungspotentials eine bestimmte Funktion voraus[1]).

Fassen wir die Grundgedanken der van der Waalsschen Theorie zusammen, so haben wir zunächst gegenüber Laplace folgende Fortschritte: Berücksichtigung des Dichtegefälles, d. h. der endlichen Dicke der Kapillarschicht und Berücksichtigung der Temperaturbewegung der Moleküle. Dabei wird wie bei der van der Waalsschen Zustandsgleichung von einem Unterschied der molaren spezifischen Wärme von Flüssigkeit und Dampf abgesehen. Beibehalten wird die schon von Laplace eingeführte Annahme von der Existenz einer nur vom Abstande zwischen den Massenteilchen der Flüssigkeit abhängigen Anziehungskraft. Für das Potential dieser Kraft wird zwar versuchsweise gelegentlich eine bestimmte Form

[1]) Siehe die Anm. [1]) auf S. 252.

angesetzt, eine Erklärung für die Natur dieser Kräfte aber nicht gegeben.

Es ist klar, daß mit einer Deutung der Molekularkräfte auf elektrischer Grundlage auch die Oberflächenspannung sich auf diese zurückführen läßt. In der Tat konnte DEBYE[1]) für Moleküle mit Quadrupolmomenten zeigen, daß man so die Größenordnung der Oberflächenspannung verstehen kann. Der quantitativen Ausarbeitung einer elektrischen Theorie der Oberflächenspannung erwachsen allerdings Schwierigkeiten, welche zum großen Teil ihren Grund in den Schwierigkeiten einer Theorie des flüssigen Zustandes überhaupt haben.

Auf die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung in größerer Entfernung von der kritischen Temperatur, wie sie ihren Ausdruck in der bekannten EÖTVÖSschen Regel findet, bezieht sich eine Theorie von BORN und COURANT[2]). Wir begnügen uns mit diesem Hinweis, da ein weiteres Eingehen auf die Theorie der Oberflächenspannung den Rahmen dieser Monographie überschreiten würde. Uns kam es hier wesentlich darauf an, nur das zu behandeln, was uns für das Verständnis der im nächsten Abschnitt zu besprechenden Theorie der Kapillarkondensation notwendig erschien.

---

[1]) P. DEBYE, Phys. Zs. *21*, 178. 1920.

[2]) M. BORN u. R. COURANT, Phys. Zs. *14*, 731. 1913; s. auch E. MADELUNG, Phys. Zs. *14*, 729. 1913.

III. Abschnitt: Kapillarkondensation von Dämpfen in porösen Körpern.

I. Kapitel.

Einleitung und Phänomenologisches.

Wir erwähnten schon früher (I. Abschnitt, IV. Kapitel, § 1, S. 151) die Tatsache, daß bei der Aufnahme von Dämpfen durch poröse Körper mit Zunahme des Druckes die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge vom Druck in charakteristischer Weise von der für Gase gefundenen Abhängigkeit abweicht, indem bei Annäherung an den Sättigungsdruck des Dampfes die Kurve, welche die bei konstanter Temperatur aufgenommene Menge als Funktion des Druckes darstellt, wieder stärker anzusteigen beginnt und gegen die Druckachse konvex gekrümmt wird (s. Fig. 20, S. 152). Da wir annehmen müssen, daß es sich in diesem Gebiet nicht mehr um reine Adsorption handelt, wollen wir im folgenden zunächst einfach von Sorption sprechen.

Wir haben dort jenes Beispiel der Aufnahme von SO_2-Dampf durch Kohle gewählt, da sich unsere früheren Beispiele für die Adsorption von Gasen durch poröse Körper vorwiegend ebenfalls auf Kohle bezogen. Vom historischen Standpunkte müssen als erste hierher gehörige Untersuchungen insbesondere die wichtigen und umfangreichen Untersuchungen von van Bemmelen[1]) genannt werden, welcher eingehend die Aufnahme von Wasserdampf durch Hydrogele der Kieselsäure untersuchte. Dann sind es vor allem die Untersuchungen von Zsigmondy[2]) und seinen Schülern, in welchen diese Verhältnisse

---

[1]) van Bemmelen, Zs. f. anorg. Chem. *13*, 233. 1897; *18*, 98. 1898; *59*, 255. 1908; *62*, 1. 1909.

[2]) R. Zsigmondy, Zs. f. anorg. Chem. *71*, 356. 1911.

eingehend studiert wurden. Von ZSIGMONDY rührt auch der Ausbau der Theorie über den bestimmenden Einfluß der Kapillaritätswirkungen des in den Kapillarräumen der porösen Körper kondensierten Dampfes für die Aufnahme her[1]), sowie die Anwendung dieser Vorstellung zu Schlüssen über den Bau dieser porösen Körper. Die Verhältnisse liegen nun im Falle des Gels der Kieselsäure als Sorbens im allgemeinen komplizierter als bei der Kohle. Es rührt das vor allem daher, daß das Gerüst eines solchen Gels oft viel weniger fest ist und dann durch die Einwirkung der Kapillarkräfte des kondensierten Dampfes stark verändert werden kann. Auch sind die Verhältnisse je nach Herstellungsweise, Vorgeschichte und Alter des Gels sehr verschieden. In anderer Hinsicht ist aber das Verhalten dieser Gele besonders instruktiv; denn die Beobachtung von Änderungen im optischen Verhalten der Gele während der fortschreitenden Aufnahme oder Abgabe von Dampf gibt hier die Möglichkeit, Schlüsse über die Natur dieser Aufnahme zu ziehen.

Vornehmlich aus diesem Grunde wollen wir hier die Aufnahme von Dämpfen durch das Gel der Kieselsäure voranstellen. Dabei wollen wir uns auf diejenigen Fälle beschränken, in welchen das Gel während der Aufnahme und Abgabe der Dämpfe keine merkliche Volumänderung erfährt, wir also das Gelgerüst als starr ansehen können. Wir beschränken uns also darauf, das Verhalten eingetrockneter, festgewordener Gele — „Xerogele“ (nach FREUNDLICH) — zu betrachten. Wir haben dann Fälle, welche dem der Kohle vollkommen entsprechen. Es würde zu weit führen, hier auch auf die Komplikationen einzugehen, welche in den Fällen statthaben, wo diese annähernde Starrheit des Gelgerüstes nicht vorhanden ist. Eine Darstellung der Erscheinungen auch in diesen Fällen ist von ZSIGMONDY selbst in seiner Kolloidchemie gegeben.

Über die Natur der Aufnahme von Dämpfen, insbesondere von Wasser, durch das Gel der Kieselsäure, sind im Laufe der Zeit ver-

[1]) Die Vermutung, daß die Aufnahme von Dämpfen durch Körper faseriger Struktur (wie Wolle usw.) auf Kapillaritätswirkungen beruhen könne, hat bereits W. THOMSON ausgesprochen (l. c. S. 235 unter [1]). — Frühere Überlegungen in diesem Sinne wurden ferner von TROUTON und FREUNDLICH angestellt. Doch hat TROUTON, wohl infolge eines Rechenfehlers, gemeint, diese Vorstellungen aufgeben zu müssen. F. T. TROUTON u. B. POOL, Proc. Roy. Soc. London (A) 77, 292. 1906; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1909, S. 486ff.

schiedene Ansichten laut geworden. Dem Chemiker lag es vor allem nahe, die Aufnahme von Wasser durch die Bildung chemischer Hydrate der Kieselsäure zu erklären. Dafür sprach auch die Tatsache, daß in vielen Fällen die isotherme Aufnahme über ein gewisses Gebiet der aufgenommenen Menge bei nahe konstantem Druck zu erfolgen schien.

Aber schon GRAHAM[1]) hat im Jahre 1864 festgestellt, daß man sogar im gallertartigen Hydrogel der Kieselsäure das Wasser fast vollständig durch andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, Essigsäure, Glyzerin, konz. Schwefelsäure usw., und diese Flüssigkeiten dann wieder durch Wasser ersetzen kann, ohne daß dadurch die Beschaffenheit des Gels, insbesondere auch sein Volumen, wesentlich geändert wird. Eine ähnliche Untersuchung ist später im ZSIGMONDYschen Laboratorium durch STEVENSON[2]) ausgeführt worden. Diese Untersuchungen, welche durch Einbringen des Gels in die betreffenden Flüssigkeiten ausgeführt wurden, zeigen, daß die Aufnahme der Flüssigkeiten nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt, sondern daß vielmehr von demselben Gel nahe gleiche Volumina der verschiedenen Flüssigkeiten aufgenommen werden, die Aufnahme also wesentlich nur in einem Ausfüllen der Hohlräume des Gelgerüstes durch die verschiedenen Flüssigkeiten besteht.

Ganz abgesehen hiervon kann natürlich das Gelgerüst selber aus Hydraten der Kieselsäure bestehen, doch ist diese Frage hier für uns nicht von Interesse.

In bezug auf die Substituierbarkeit von Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse für das Xerogel ähnlich wie für das gallertige Hydrogel[3]).

---

[1]) TH. GRAHAM, Pogg. Ann. *123*, 529. 1864.

[2]) R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN u. E. F. STEVENSON, Zs. f. anorg. Chem. *75*, 189. 1912.

[3]) W. BACHMANN, Zs. f. anorg. Chem. *79*, 202. 1912. — Weitere hierher gehörige Untersuchungen: W. BACHMANN, Zs. f. anorg. Chem. *100*, 1. 1917; G. E. SCHMIDT u. HINTELER, Zs. f. phys. Chem. *91*, 103. 1916. Die letzteren Autoren haben die Aufnahme verschiedener Dämpfe (Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Äthyl- und Methylalkohol, Wasser) durch Kohle untersucht und glauben die Volumkonstanz der beim Sättigungsdruck aufgenommenen Mengen nur für nicht assoziierende Flüssigkeiten gefunden zu haben. Dazu ist zu bemerken, daß sie nicht bis zum Sättigungsdruck, sondern nur bis nahe an diesen gemessen haben, und die Werte für die maximal aufgenommenen Mengen extrapoliert wurden. Das Beispiel der Fig. 20 zeigt, daß diese Extrapolation ziemlich unsicher sein kann.

Zu denselben Resultaten wie die Untersuchungen über die Aufnahme von Flüssigkeiten führten auch Versuche über die beim Druck des gesättigten Dampfes aufgenommenen Mengen. Aus thermodynamischen Gründen muß ja auch die beim Druck des gesättigten Dampfes aufgenommene Flüssigkeitsmenge dieselbe wie die in der Flüssigkeit bei derselben Temperatur aufgenommene Menge sein.

Von solchen Versuchen, die großenteils ebenfalls im Zsigmondyschen Laboratorium ausgeführt wurden, diskutieren wir hier näher diejenigen von Anderson[1]) über die Aufnahme von Benzol, Alkohol und Wasser durch ein trockenes Gel der Kieselsäure. Anderson bestimmte aus diesen Versuchen das Hohlraumvolumen von 1 g seines Gelpräparates zu 0,56 cm³. Zu entsprechenden Resultaten führten auch die Untersuchungen von Bachmann; ferner solche von Gustaver[2]) über die Aufnahme von Wasser-, Alkohol- und Essigsäuredampf mit Kohle als Sorbens. Letzterer fand das Hohlraumvolumen von 1 g Kohle zu etwa 0,7 bis 0,9 cm³.

Betrachten wir nun den Verlauf der bei konstanter Temperatur von dem Gel aufgenommenen Menge Dampf in Abhängigkeit vom Druck des Dampfes. Als instruktives Beispiel ziehen wir hierfür eine Figur aus der zitierten Abhandlung von Anderson heran[3]) (s. Fig. 31). Sie bezieht sich auf die Sorption von Wasser-, Alkohol- und Benzoldampf durch ein trockenes Gel der Kieselsäure. Im Falle des Wasserdampfes ist dabei unter der aufgenommenen Menge Wasser diejenige Menge verstanden, welche sich durch Trocknen des mit Wasserdampf beladenen Gels über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entfernen ließ. Das so getrocknete Gel enthielt noch 5,5 Gewichtsprozent Wasser, das sich erst durch starkes Erhitzen vertreiben ließ. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um chemisch gebundenes Hydratwasser des Gelgerüsts oder sehr fest adsorbiertes Wasser.

---

[1]) J. S. Anderson, Zs. f. phys. Chem. *88*, 191. 1914.

[2]) B. Gustaver, l. c. S. 64 unter [3]).

[3]) Anderson trägt die aufgenommene Menge als Abszisse und den Druck des Dampfes als Ordinate auf. Wir haben Abszisse und Ordinate vertauscht, um die Darstellung der in allen unseren anderen Figuren benutzten Form anzupassen.

Die hier herangezogenen Versuche wurden so ausgeführt[1]), daß zunächst das getrocknete Gel in das eigentliche Versuchsgefäß gebracht wurde, aus dem mit einer Gaede-Kapselpumpe die Luft bis zu einem Druck von etwa $^1/_{10}$ mm Hg entfernt wurde[2]). Darauf wurde durch einen Hahn eine Verbindung mit einem Gefäß hergestellt, in welchem sich z. B. im Falle des Wasserdampfes ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasser befand, dessen Dampfdruck sich aus der Konzentration berechnen läßt, und der außerdem mit einem Manometer gemessen wurde. Das Gel nimmt dann eine be-

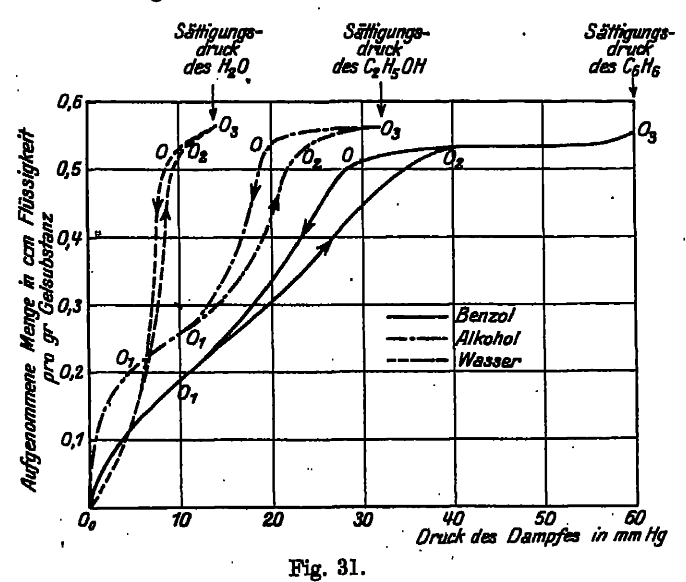


Fig. 31.

stimmte Menge des Dampfes auf. Durch Wägung des Versuchsgefäßes konnte festgestellt werden, daß nach einiger Zeit das Gewicht praktisch unverändert blieb. Bei Kenntnis des Volumens des Versuchsgefäßes konnte dann die zu einem bestimmten Dampfdruck gehörige aufgenommene Menge bestimmt werden. Der Dampfdruck wurde durch Variation der Konzentration des Schwefelsäure-Wasser-Gemisches variiert. Im Falle des Äthylalkohols wurden Alkohol-

[1]) Nähere Beschreibung der Versuchsanordnung bei R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, l. c. S. 269 unter [2]).

[2]) Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Zsigmondy.

Glyzerin-Gemische, im Falle des Benzols Benzol-Paraffinöl-Gemische verwendet.

Die Versuche ergaben, daß von einem gewissen Drucke des Dampfes ab die aufgenommene Menge verschieden ausfällt, je nachdem ob man bei steigendem oder fallendem Drucke des Dampfes beobachtet. Dieselbe Erscheinung war übrigens noch viel ausgesprochener bei den Versuchen VAN BEMMELENS aufgetreten, der bei Gegenwart von Luft von Atmosphärendruck seine Versuche angestellt hatte. Es ist also eine „*Hysteresis*" vorhanden in dem Sinne, daß bei einem bestimmten Druck die aufgenommene Menge geringer ist, wenn bei steigendem, als wenn bei fallendem Druck beobachtet wird. Diese Hysteresis macht sich bemerkenswerterweise für die verschiedenen Dämpfe ungefähr von Drucken an bemerkbar, welche gleichen Volumina aufgenommener Flüssigkeit entsprechen. Zwischen diesen Drucken (Punkte O_1 in der Figur) und dem Drucke Null (Punkt O_0 in der Figur) erfolgt die Aufnahme und Abgabe des Dampfes vollkommen reversibel. Im Beginn der Kurvenstücke O_0—O_1 wächst ferner die aufgenommene Menge schwächer als linear mit dem Drucke an, wie wir das von der Adsorption her kennen. (Im Falle der Kurve für Wasser ist das hier nicht deutlich zu erkennen.) Läßt man den Druck weiter ansteigen, so nimmt die aufgenommene Menge wieder stärker mit dem Drucke zu bis etwa zum Punkte O_2, um nun mit Annäherung an den Sättigungsdruck des Dampfes (Punkt O_3) nur noch wenig zu wachsen. Beim Dampfdruck selber können dann natürlich beliebige Mengen an dem Gel kondensiert werden, was durch einen senkrechten Verlauf der Kurven von den Punkten O_3 aus dargestellt werden würde. Bei abnehmendem Drucke erfolgt die Abgabe des aufgenommenen Dampfes längs der Kurven $O_3 - O - O_1 - O_0$. Etwa vom Punkte O an setzt eine starke Abnahme der aufgenommenen Menge mit sinkendem Drucke ein.

Vergleicht man die Fig. 31 mit der Fig. 20, in welcher die Aufnahme von SO_2 durch Kohle dargestellt ist, so scheint das Bild zunächst ziemlich verschieden auszusehen. Doch dürfte, abgesehen von der Hysteresiserscheinung, der Unterschied nur ein quantitativer, kein qualitativer sein.

Mit der Aufnahme und Wiederabgabe der Dämpfe ist ein besonderes *Verhalten in optischer Hinsicht* verbunden: Das trockene Gel

rscheint klar, „optisch leer", und bleibt dies auch im reversiblen ruckgebiet zwischen den Punkten O_0 und O_1. Bei der weiteren ufnahme trübt es sich, um sich etwa beim Punkte O_2 wieder zu lären. Entsprechendes tritt bei der Dampfabgabe ein. Längs des urvenstückes O_3 bis O bleibt das Gel klar, um sich dann zu trüben, kreideweiß zu werden. Beim Punkte O_1 wird es wieder klar und leibt dies auch bis zum Punkte O_1. Wegen dieses Verhaltens nennt ıan die Punkte O_1, O_2, O „*Umschlagspunkte*".

Aus neueren Versuchen von Gavack und Patrik[1]) über die Aufahme von SO_2 durch ein trockenes Kieselsäuregel geht hervor, aß die Hysteresiserscheinungen verschwinen, wenn man durch nwendung hoher Vaua vor der Ausführung er Versuche praktisch lle Luft entfernt. In ieser Richtung weisen uch schon die Versuche on Anderson, welcher and, daß der Flächenhalt der „Hysteresischleife" zwischen O_1 nd O_2 bei Anwendung er van Bemmelenchen Methode, bei welcher Luft von Atmosphärendruck zugegen st, größer als bei seiner Methode ausfiel, die nur bei etwa $^1/_{10}$ mm Ig Luftdruck arbeitete.

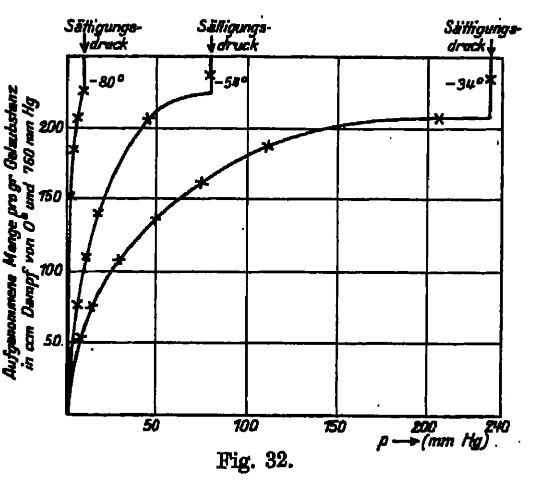


Fig. 32.

In Fig. 32 sind die Resultate der Versuche von Gavack und Patrik für einige Temperaturen dargestellt. Die aufgenommene Menge ist in cm^3 Dampf von 0° und Atmosphärendruck angegeben nd als Funktion des Druckes des SO_2-Dampfes aufgetragen. Die Knickpunkte der Isothermen beim Sättigungsdruck sind schemaisch. Wie man sieht, entsprechen diesen Knickpunkten für verchiedene Temperaturen nahe die gleichen aufgenommenen Mengen. Rechnet man die aufgenommenen Mengen in cm^3 Flüssigkeit um,

[1]) J. Mc. Gavack u. W. A. Patrik, Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 946. 1920.

unter Berücksichtigung der Dichteänderung des flüssigen SO_2 mit der Temperatur, so wird die Übereinstimmung noch besser: Bei verschiedenen Temperaturen werden also beim Sättigungsdruck des Dampfes nahe gleiche Flüssigkeitsvolumina aufgenommen. Als aufgenommenes Flüssigkeitsvolumen ergibt sich etwa 0,4 cm³ pro g Gelsubstanz.

Wir haben bisher nur die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge vom Druck und von der Temperatur besprochen. Es bleibt uns nun noch einiges über die mit der Aufnahme verbundenen *Wärmetönungen* zu bemerken. Wie bei der Adsorption, können wir hier, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Sorptionswärmen unterscheiden.

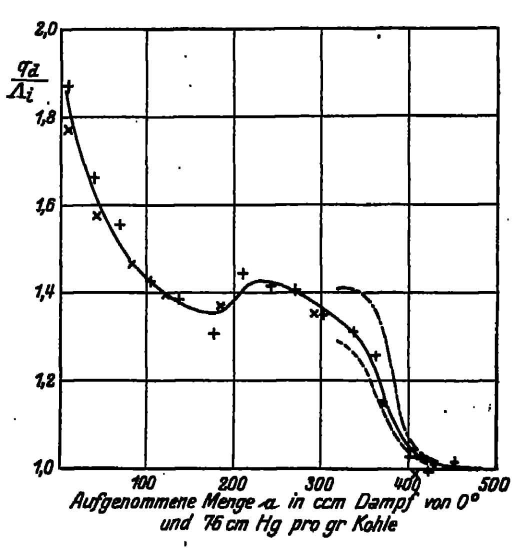


Fig. 33.

Genau wie bei der Adsorption definieren wir als differentiale (irreversible) Sorptionswärme die Wärmemenge, welche frei wird, wenn die Menge da ohne Leistung äußerer Arbeit, d. h. bei konstantem Volumen sorbiert wird, dividiert durch die Menge da. Ebenso als isotherme Sorptionswärme den entsprechenden Wärmebetrag, wenn die Aufnahme reversibel und isotherm erfolgt.

Was das Gel der Kieselsäure anbetrifft, so liegen hier unseres Wissens keine Messungen über die Sorptionswärmen vor. Hingegen sind solche an Kohle als Sorbens ausgeführt worden. Der Fig. 20 (S. 152) stellen wir hier die Fig. 33 gegenüber. Sie gibt Messungsresultate von Williams[1]) der differentialen Sorptionswärme wieder. Diese beziehen sich auf die bei $-10°$ C erfolgte Aufnahme von SO_2-Dampf durch Blutkohle. Williams ließ die Kohle sukzessive kleinere

[1]) A. M. Williams, l. c. S. 151 unter [3]).

Mengen Δa Dampf ohne Leistung äußerer Arbeit sorbieren und maß jedesmal die dabei entwickelte Wärmemenge ΔQ. Das Verhältnis $\Delta Q/\Delta a$ gibt also nahe die differentielle Sorptionswärme q_D an. In der Fig. 33 ist das Verhältnis dieser differentiellen Sorptionswärme zur molaren inneren Verdampfungswärme[1]) Λ_i in Abhängigkeit von der pro g Kohle sorbierten Menge aufgetragen[2]). Die sorbierte Menge ist dabei in cm³ Dampf von 0° und 760 mm Hg angegeben.

Wie man sieht, ist etwa bis $a = 400$ die pro Mol entwickelte Menge größer als die Verdampfungswärme, von da ab bis zum Endpunkte der Kurve, der dem Sättigungsdruck des SO_2 entspricht, ist sie nahe gleich der Verdampfungswärme. $a = 400$ entspricht etwa dem Werte des Druckes, bei welchem der starke Anstieg der sorbierten Menge mit dem Druck einsetzt (Punkt A der Fig. 20). Im mittleren Gebiet zeigt die Kurve eine Besonderheit, indem dort nach anfänglichem Abfall die entwickelte Wärme wieder etwas ansteigt, um dann wieder abzufallen.

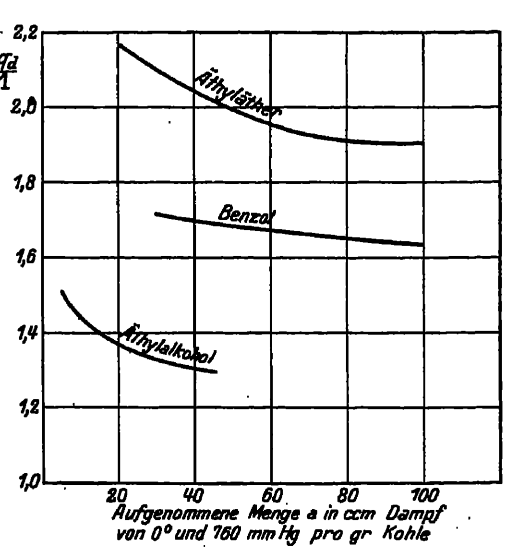


Fig. 34.

Eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Sorptionswärmen organischer Flüssigkeiten an Kohle ist von Lamb und Coolidge[3]) bei 0° C ausgeführt worden. Aus ihren Resultaten haben wir als Beispiele für drei Flüssigkeiten eine der Fig. 33 entsprechende Dar-

[1]) Λ_i wurde von Williams zu 5960 cal/Mol angenommen.

[2]) Die gestrichelten Kurven sind theoretisch aus der Isotherme berechnet (s. § 2 des nächsten Kapitels).

[3]) A. D. Lamb u. A. S. Coolidge, Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 1146. 1920.

stellung abgeleitet, die in der Fig. 34 wiedergegeben ist[1]). Diese Versuche sind leider unvollständiger als die von WILLIAMS; einmal insofern, als keine genaueren Messungen über die Sorptionsisothermen ausgeführt wurden; dann aber auch, weil die entwickelten Wärmemengen nur bis zu sorbierten Mengen bestimmt wurden, die Drucken entsprechen, welche noch weit unter dem Sättigungsdruck liegen. So gehört z. B. beim Benzol zu der größten noch beobachteten sorbierten Menge von 102,04 cm^3 pro g Kohle ein Gleichgewichtsdruck von 13 mm Hg, während der Sättigungsdruck des Benzols bei der Beobachtungstemperatur 26,48 mm beträgt. Es ist also leider der uns hier besonders interessierende Druckbereich nahe unter dem Sättigungsdruck nicht untersucht worden. Innerhalb des gemessenen Bereichs aber zeigen die Messungen einen ähnlichen Verlauf wie der anfängliche Verlauf der WILLIAMSschen Kurve. Ein Minimum wie dort wurde allerdings bei keiner Substanz beobachtet.

Die Berechnung der Daten für die Fig. 34 wurde in folgender Weise vorgenommen. LAMB und COOLIDGE geben die integrale Sorptionswärme an, welche insgesamt pro g Sorbens entwickelt wird, wenn das vom Sorptiv freie Sorbens die Menge a ohne Leistung äußerer Arbeit sorbiert. Den Verlauf dieser integralen Sorptionswärme Q in Abhängigkeit von der sorbierten Menge a können sie innerhalb des gemessenen Bereiches mit einer Genauigkeit von etwa 1 bis 2% durch eine Interpolationsformel darstellen, welche die Form hat:

$$Q = A \cdot a^B, \tag{270}$$

wobei A und B zwei vom Sorptiv abhängige Konstanten bedeuten, deren Werte für die verschiedenen Dämpfe von den Autoren angegeben sind. B ist dabei stets wenig kleiner als 1 (etwa 0,75 bis 0,96), d. h. die integrale Sorptionswärme nimmt für größere a etwas schwächer als linear mit der sorbierten Menge zu.

Aus dieser Formel gewinnt man durch Differentiation die differentiale Sorptionswärme zu:

$$q_d = \frac{dQ}{da} = A \cdot B \cdot a^{(B-1)}, \tag{270a}$$

worin $B - 1$ negativ ist und für die verschiedenen Dämpfe etwa zwischen $-0{,}25$ und $-0{,}04$ schwankt. Hieraus wurde (nach Umrechnung der von den Autoren angegebenen Werte der Konstanten auf die Moleinheit der sorbierten Menge) der Verlauf der differentiellen Sorptionswärme, und damit auch ihr Verhältnis zur Verdampfungswärme Λ im gemessenen Bereich berechnet. Als Verdampfungswärmen bei 0° wurden angenommen (in cal/Mol):

Äthyläther . . .	$\Lambda = 6900$
Benzol	$\Lambda = 8400$
Äthylalkohol . .	$\Lambda = 10650$

[1]) Hier ist q_d/Λ, nicht q_D/Λ_t aufgetragen.

Daß die obigen Formeln (270) und (270a) für die Sorptionswärmen nur im gemessenen Bereich brauchbare Interpolationsformeln darstellen, erkennt man aus der Betrachtung der Grenzfälle sehr kleiner a einerseits und sehr großer a andererseits. Nach (270a) geht q_s in der Grenze für $a = 0$ gegen Unendlich, und in der Grenze für $a = \infty$ gegen Null. In Wirklichkeit muß natürlich q_s in der Grenze für $a = 0$ endlich bleiben und in der Grenze für $a = \infty$ gleich der inneren Verdampfungswärme werden. Auch aus dem WILLIAMSschen Resultat erkennt man, daß mit Annäherung an den Sättigungsdruck des Dampfes der Abfall der differentialen Sorptionswärme in ganz anderer Weise erfolgt, als man aus der Formel (270a) berechnen würde.

Außer den angeführten Versuchen von WILLIAMS sind uns keine weiteren Experimente bekannt, in welchen der Verlauf der Sorptionswärme über den ganzen Druckbereich gemessen wäre. Es gibt zwar eine ganze Reihe von Beobachtungen, welche die insgesamt bis zur Erreichung des Sättigungsdruckes entwickelte Sorptionswärme liefern[1]). Aus dieser Wärme läßt sich, wenn die Aufnahme ohne Leistung äußerer Arbeit erfolgt, die Benetzungswärme berechnen. Letztere ist dann gleich der Sorptionswärme weniger der inneren Kondensationswärme, welche der Kondensation der insgesamt sorbierten Menge entspricht. (Unter der Voraussetzung, daß die Benetzungswärme in den engen Hohlräumen dieselbe wie an einer ebenen Oberfläche ist; wenn die Weite der Hohlräume teilweise von molekularen Dimensionen ist, kann das nicht vorausgesetzt werden.) Pro cm^2 Oberfläche läßt sich aber die Benetzungswärme höchstens abschätzen, da die Oberfläche des porösen Körpers nicht genau bekannt ist. Immerhin ist die Vergleichung der relativen Werte der Benetzungswärmen für verschiedene Flüssigkeiten von Interesse. Es scheint, daß sie im allgemeinen für Flüssigkeiten mit Dipolmolekülen (sog. „assoziierende" Flüssigkeiten) größer als für solche ohne Dipolmoleküle (sog. „nicht assoziierende" Flüssigkeiten) ist.

Für eine nähere Analyse des Sorptionsvorganges ist aber natürlich die Kenntnis der Benetzungswärme nicht ausreichend. Die Bestimmung des Verlaufs von Sorptionswärmen über den ganzen Druckbereich wäre daher sehr erwünscht. Einer direkten kalorimetrischen Messung stehen allerdings gewisse Schwierigkeiten im Wege: einmal, weil es nicht ganz leicht ist, wirkliche Gleichgewichte zu erhalten, und weiter, weil sich die Gleichgewichte nur langsam einstellen.

---

1) Z. B.: M. H. GAUDECHON, Compt. rend. *157*, 209. 1913.

In der früher (S. 209 ff.) besprochenen Arbeit von GOLDMANN[1]) ist der Verlauf der differentialen Sorptionswärme für die Sorption einer Reihe von Dämpfen durch Kohle aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bei konstanter sorbierter Menge berechnet. Bei genügender Meßgenauigkeit der sorbierten Mengen ist dies wohl der beste Weg zur Bestimmung der differentialen Sorptionswärmen. Die erhaltenen Kurven zeigen einen qualitativ ganz ähnlichen Verlauf wie die Kurve der Fig. 33. Für das Studium der in diesem Abschnitt zu besprechenden Erscheinungen sind sie allerdings nicht sehr geeignet, da bei der zu den Versuchen angewandten Kohle, welche offenbar besonders feine Hohlräume hatte, die Sorption der Dämpfe bis ziemlich nahe an die beim Sättigungsdruck aufgenommene Menge als Adsorption angesehen werden muß. Dort erfolgt auch der Abfall der Kurve nach Erreichung des Maximums über einen viel kleineren Bereich der sorbierten Menge.

[1]) F. GOLDMANN, l. c. S. 197 unter [2]).

II. KAPITEL.

Theorie der Kapillarkondensation.

§ 1. Die thermischen Erscheinungen.

Zur Deutung der im vorigen Paragraphen geschilderten Abhängigkeit der sorbierten Menge vom Druck des Dampfes wurden, wie schon verschiedentlich erwähnt, von ZSIGMONDY die Kapillaritätserscheinungen herangezogen.

Wenn der poröse Körper Hohlräume verschiedener Weite enthält, so wird zunächst bei geringen Drucken an den Wänden der Hohlräume einfache Adsorption stattfinden. Sind sehr enge Hohlräume von der Größenordnung der Dimensionen der Moleküle vorhanden, oder Hohlräume, die nur Zugänge von molekularen Dimensionen haben, so kann die adsorbierende Oberfläche für verschieden große Moleküle verschieden sein. Es ist dann für kleinere Moleküle die adsorbierende Oberfläche größer als für größere Moleküle. Ganz enge Hohlräume werden sich, soweit sie zugänglich sind, schon bei relativ kleinen Drucken mit adsorbierten Molekülen ausfüllen. Sind etwas weitere Hohlräume vorhanden, aber noch von so kleinen Dimensionen, daß von einer Wand zur anderen nur wenige Moleküle Platz haben, so wird man erwarten, daß in diesen mehrfach molekulare Adsorptionsschichten leichter zustande kommen als in größeren Hohlräumen oder an einer ebenen Oberfläche. Eine nähere Behandlung dieses Vorganges ist sehr schwierig (vgl. die Bemerkungen auf S. 212 ff.).

Bei weiteren Hohlräumen, deren Dimensionen schon als relativ groß gegen die Dimensionen der Moleküle angesehen werden können, wird hingegen der Vorgang der Aufnahme von Dämpfen bei höheren Drucken thermodynamischer Behandlungsweise zugänglich.

Denken wir uns zunächst der Einfachheit halber die Hohlräume als kreiszylindrische Kapillaren von verschiedenen Radien r. Eine

Flüssigkeit, welche die Wände der Kapillaren vollständig oder unter spitzem Randwinkel benetzt, wird in den Kapillaren dann einen gegen den Dampf konkaven Meniskus bilden, und demgemäß einen geringeren als den normalen Dampfdruck haben. Je enger eine Kapillare ist, um so größer wird in ihr die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche, um so kleiner also der Druck des Dampfes sein, der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Zu einem bestimmten Druck p des Dampfes gehört eine bestimmte Krümmung $1/\bar{r}$ der Oberfläche, welche mit dem Dampf im Gleichgewicht ist. Sie ist nach (215a) gegeben durch[1]:

$$\bar{r} = -\frac{2\sigma v''}{v' p_D \cdot \log \frac{p}{p_D}} = -\frac{2\sigma v''}{R\,T \log \frac{p}{p_D}}. \tag{271}$$

Bei einem Druck p des Dampfes werden dann alle zylindrischen Kapillaren mit kleinerem $\bar{r}$, als sich aus der Formel berechnet, gefüllt, und alle Kapillaren mit größerem $\bar{r}$ leer sein. Mit steigendem Dampfdruck werden sich sukzessive die Kapillaren mit größerem $\bar{r}$ durch Kondensation des Dampfes füllen. Wir bezeichnen deshalb diese Art der Aufnahme des Dampfes als „*Kapillarkondensation*". Benetzt die Flüssigkeit die Wände der Kapillaren vollständig, so ist der Krümmungsradius $\bar{r}$ des Meniskus in einer zylindrischen Kapillare gleich dem Radius r dieser Kapillare, wenigstens soweit die Dicke der die Wand benetzenden Flüssigkeitshaut als klein gegen den Radius der Kapillare angesehen werden kann. Bei nicht vollständiger Benetzung sind der Radius r der kreiszylindrischen Kapillare und der Krümmungsradius $\bar{r}$ der Flüssigkeitsoberfläche durch den Randwinkel ϑ verknüpft. Es gilt dann:

$$r = \bar{r}\cos\vartheta. \tag{271a}$$

Natürlich ist es nicht notwendig, die Voraussetzung kreiszylindrischer Hohlräume zu machen: auch bei beliebiger Form der Hohlräume wird es stets Flüssigkeitsoberflächen von einer *mittleren Krümmung* $\frac{1}{\bar{r}}$ geben, die bei einem bestimmten, durch (271) gegebenen Druck mit dem Dampf im Gleichgewicht sind.

---

[1]) Wir müssen hier das umgekehrte Vorzeichen wie in (215a) nehmen, da hier die Flüssigkeitsoberfläche konkav gegen den Dampf ist.

Bei vollständiger Benetzung wird für einen bestimmten porösen Körper, d. h. bei gegebener Form der Hohlräume, der Radius $\bar{r}$ der mittleren Krümmung nur von dem mit Flüssigkeit erfüllten Volumen abhängen. Es werden dann bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene vollständig benetzende Flüssigkeiten zu gleichen erfüllten Volumina gleiche Krümmungsradien gehören. Dann kann man also — wie das PATRIK[1]) tut — für den porösen Körper eine Funktion als charakteristisch ansehen, welche den Krümmungsradius $\bar{r}$ als Funktion des mit Flüssigkeit erfüllten Volumens V'' darstellt (oder umgekehrt V'' als Funktion von $\bar{r}$). Natürlich aber hat das nur einen Sinn in dem Druckgebiet, wo die Sorption des Dampfes auf Kondensation in den Hohlräumen zurückzuführen ist und die Hohlräume groß genug sind, um die thermodynamische Behandlungsweise zu ermöglichen; also nicht in dem Gebiete kleiner Drucke, wo wir es mit Adsorption zu tun haben. Eine scharfe Grenze zwischen diesen Druckgebieten läßt sich zwar nicht angeben, aber es ist sicher, daß die thermodynamische Betrachtungsweise für das Gebiet kleiner Drucke vollständig versagen muß. Deshalb hat es keinen Sinn, wie das PATRIK tut, zu versuchen, die Anwendung dieser Betrachtungen auf das Gebiet der Adsorption auszudehnen. Man erkennt das auch daraus, daß man für das Gebiet der Adsorption bei formaler Anwendung der für das Gebiet der Kapillarkondensation gültigen Formel (271) Radien r errechnet, welche viel kleiner sind als die Dimensionen der Moleküle.

Bei nicht vollständiger Benetzung ist es aber auch im Gebiet der Kapillarkondensation nicht möglich, eine solche Funktion $\bar{r}(V'')$ als für den Körper charakteristisch anzusehen; denn bei gegebenem Volumen V'' wird die zugehörige Krümmung der Oberfläche dann durch den Randwinkel bestimmt; und der Randwinkel ist temperaturabhängig und dann für verschiedene Flüssigkeiten verschieden.

Unter den oben entwickelten Voraussetzungen für das Zustandekommen der Sorption von Dämpfen durch poröse Körper bei höheren Drucken berechnete ANDERSON[2]) aus den Gleichgewichtsdrucken die

[1]) J. MC. GAVACK u. W. A. PATRIK, Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 972. 1920. Es scheint uns aber nicht von Bedeutung, für diese Funktion eine interpolatorische Formel zu suchen, wie das PATRIK tut. (Siehe auch W. A. PATRIK, Ergänzungsband zur Kolloidzeitschrift Bd. *36* [ZSIGMONDY-Festschrift], 272. 1925.)

[2]) J. S. ANDERSON, l. c. S. 235 unter [2]).

zugehörigen Krümmungsradien der Flüssigkeitsoberfläche beim Kieselsäuregel.

Unter der Annahme vollständiger Benetzung und zylindrischer Form der Kapillarräume ergab sich so ein Maß für die Weite der in einem solchen Gel enthaltenen Hohlräume.

In der folgenden Tabelle geben wir zur Illustration einige Resultate für die Werte von $\bar{r}$, die von Anderson in seiner zitierten Arbeit bei der Aufnahme verschiedener Dämpfe durch ein und dasselbe Kieselsäuregel gefunden wurden. Die zu diesen Werten gehörigen Drucke des Dampfes entsprechen den Umschlagspunkten O_1 bzw. O der Fig. 31, die jeweils nahe zu gleichen aufgenommenen Flüssigkeitsvolumina und damit wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten auch zu nahe gleichen erfüllten Hohlraumvolumina gehören.

Tabelle 11.

Werte von $\bar{r} \cdot 10^{-8}$ cm für ein Kieselsäuregel

	für den Punkt O_1	für den Punkt O
Bei Wasser	13,8	27,5
„ Alkohol	12,1	25,9
„ Benzol	13,5	29,9

Die nahe Übereinstimmung der Werte von $\bar{r}$ für die verschiedenen Flüssigkeiten zeigt, daß die Vorstellung von der Kapillarkondensation den Tatsachen gerecht zu werden vermag.

Die erhaltenen Werte von $\bar{r}$ sind recht klein. Im Falle des Punktes O_1 würden z. B. bei Annahme zylindrischer Kapillaren von einer Wand zur anderen nur ganz wenige Moleküle Platz haben. Man wird also hier schon an der Grenze der Anwendbarkeit der thermodynamischen Betrachtungsweise sein. Bei der Kleinheit der Wirkungsweite der Molekularkräfte wird man aber doch annehmen können, daß diese Betrachtungsweise noch das Wesentliche trifft. Dafür spricht vor allen Dingen auch die annähernde Übereinstimmung der errechneten Werte für die verschiedenen Flüssigkeiten. Es ist außerdem zu bedenken, daß die angegebenen Werte bei zylindrischen Kapillaren nur dann mit dem Radius der Kapillaren übereinstimmen, wenn die Dicke der benetzenden Flüssigkeitshaut klein gegenüber dem Kapillarradius ist. Wenn das nicht der Fall ist, wie hier, so werden die Radien der Kapillaren um die Dicke der Übergangsschicht größer

als die Werte von $\bar{r}$ sein. Nehmen wir die Schicht etwa nur als einfach molekular an, so bekommen wir Werte für die Kapillarradien, welche etwa um $5 \cdot 10^{-8}$ cm größer als die Werte von $\bar{r}$ sind.

In Übereinstimmung mit der Vorstellung der kapillaren Flüssigkeitsaufnahme und der durch die konkave Flüssigkeitsoberfläche hervorgerufenen Erniedrigung des Gleichgewichtsdruckes sind die Ergebnisse von Versuchen, welche Crowther und Puri[1]) ausgeführt haben. Diese Autoren haben für verschiedene Tonarten und feinen Sand einmal die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der aufgenommenen Wassermenge bestimmt, und andererseits die Gefrierpunktserniedrigung gemessen, welche diese Körper bei verschiedenem Wassergehalt in Benzol ergeben. Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung des in Benzol nur wenig löslichen Wassers gestattet, den dieser Gefrierpunktserniedrigung entsprechenden Wasserdampfdruck zu berechnen. Sie fanden nun den zu einem bestimmten Wassergehalt aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Dampfdruck stets größer als den für denselben Wassergehalt direkt beobachteten Dampfdruck. Diese Tatsache erklären sie in der Weise, daß die Dampfdruckerniedrigung, welche einer bestimmten Oberflächenkrümmung, d. h. — bei vollständiger Benetzung — einem bestimmten Wassergehalt entspricht, durch die Oberflächenspannung der Wasseroberfläche gegeben ist. Die Oberflächenspannung der Grenzfläche Wasser-Benzol ist nun aber bedeutend kleiner (35,8 dyn/cm) als die des Wassers gegen seinen Dampf (75,0 dyn/cm). Folglich muß einer Wasser-Benzol-Grenzfläche von bestimmter Krümmung eine kleinere Dampfdruckerniedrigung, d. h. ein höherer Dampfdruck entsprechen als einer Wasser-Wasserdampf-Grenzfläche derselben Krümmung.

Die aus den Gefrierpunktsmessungen auf Grund dieser Anschauung zu berechnenden Dampfdrucke bei der Aufnahme von Wasserdampf stimmten mit den direkt beobachteten Dampfdrucken gut überein.

Von Wichtigkeit ist noch die Untersuchung des Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen. Wenn vollständige Benetzung vorhanden ist, müssen bei verschiedenen Temperaturen bei gleichen von Flüssigkeit erfüllten Hohlraumvolumina sich auch die gleichen Krümmungsradien ergeben.

---

[1]) E. M. Crowther u. A. N. Puri, Proc. Roy. Soc. London (A) *106*, 232. 1924.

Eine Prüfung dieser Forderung läßt sich z. B. an Versuchen von BROWN[1]) vornehmen. BROWN untersuchte einmal die Abhängigkeit der von Kohle aufgenommenen Wassermenge vom Druck bei konstanten Temperaturen und weiter die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bei konstantem Wassergehalt (Masse) von der Temperatur. Soweit man vom Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität des Wassers sowie des Gerüstes der porösen Kohle absehen kann, sind die letzteren Versuchsreihen mit der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Druckes bei konstantem erfüllten Volumen identisch.

Diese Temperaturabhängigkeit muß dann bei Annahme vollständiger Benetzung nach (271) außer durch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers bestimmt sein.

Die folgende Tabelle 12 gibt für vier verschiedene Temperaturen die bei vier verschiedenen aufgenommenen Mengen[2]) a' errechneten Radien $\bar{r}$ an. Aus dem zweiten Teil der Tabelle sind die für die verschiedenen Temperaturen zur Berechnung benutzten Werte von

Tabelle 12.

Werte von $\bar{r} \cdot 10^8$ cm für Kohle bei verschiedenen Temperaturen und sorbierten Mengen.

a' g Wasser / g Kohle	90° C	100° C	110° C	120° C
0,067	—	10,4	10,1	9,6
0,236	—	14,1	13,4	13,2
0,318	16,1	15,7	15,2	14,6
0,394	—	28,2	31,8	33,3
σ (dyn/cm)	58,92	57,15	55,25	53,30
p_D (mm Hg)	525,8	760,0	1074,6	1489,2
ϱ'' (g/cm³)	0,965	0,958	0,951	0,943
p für $a' = 0,067$	—	390	560	780
p für $a' = 0,236$	—	465	660	930
p für $a' = 0,318$	335	490	700	975
p für $a' = 0,394$	—	595	875	1235

[1]) B. E. BROWN, Phys. Rev. (2) *17*, 700. 1921.

[2]) BROWN bestimmte den Wassergehalt a' der Kohle, soweit er sich durch Erhitzung auf 220° C entfernen ließ. Da die Kohle noch fester gebundenes Wasser enthielt, das sich hierdurch nicht austreiben läßt, so ist die gesamte in der Kohle enthaltene Wassermenge a um einen Betrag Δa größer als a'. Da aber dieser Betrag Δa als konstant angesehen werden kann, spielt das für uns keine Rolle.

σ, p_D, ϱ'' sowie die gemessenen Gleichgewichtsdrucke p zu entnehmen. (Letztere wurden durch Interpolation gewonnen.)

Man sieht, daß für die verschiedenen Temperaturen bei gleicher sorbierter Menge die Radien sich in befriedigender Weise konstant ergeben.

Wir müssen bemerken, daß BROWN selbst auf Grund seiner Versuche zu einer Ablehnung der Vorstellung von der Kapillarkondensation kommt. Er meint, daß die Werte von $\bar{r}$ für verschiedene Temperaturen nicht genügend konstant seien[1]), sondern dies besser für die relativen Drucke p/p_D gelte; wir erhalten hierfür die folgenden Werte der Tabelle 13:

Tabelle 13.

Relative Drucke p/p_D für verschiedene aufgenommene Mengen und Temperaturen.

	90° C	100° C	110° C	120° C
$a' = 0{,}067$	—	0,513	0,521	0,524
$a' = 0{,}236$	—	0,612	0,614	0,625
$a' = 0{,}318$	0,636	0,645	0,651	0,655
$a' = 0{,}394$	—	0,793	0,814	0,830

Es zeigt sich hierin ein deutlicher Gang mit der Temperatur, der für alle aufgenommenen Mengen derselbe ist. Ein Gang ist ebenfalls für die berechneten Radien (Tabelle 12) erkennbar. Dort ist er aber für die größte sorbierte Menge umgekehrt wie für die übrigen. Wir sehen hierin keinen Grund, die Vorstellung von der Kapillarkondensation aufzugeben; können wir doch, abgesehen von allen anderen Vernachlässigungen, schon bei nicht vollständiger Benetzung Abweichungen erwarten.

BROWN weist darauf hin, daß die annähernde Konstanz des Verhältnisses p/p_D bei konstanter sorbierter Menge und verschiedenen Temperaturen eine Analogie mit dem Verhalten idealer Lösungen[2]) zeigt, da für solche Lösungen gilt, daß das Verhältnis des Dampfdruckes p der Lösung zum Dampfdruck p_D des reinen

[1]) BROWN drückt dies in etwas anderer Weise aus, indem er eine fiktive Steighöhe h ausrechnet für eine Kapillare vom Radius r, die in eine Flüssigkeit eintaucht. Dann gilt für h einerseits: $h = \frac{2\,\sigma}{\varrho''\, g\, r}$ (g Schwerebeschleunigung) und andererseits: $h = -\frac{RT}{M}\frac{1}{g}\log\frac{p}{p_D}$. [Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für h ergibt sich unsere Formel (271) für r.] Soll r konstant sein, so muß sich das nach der zweiten Formel berechnete h ebenso mit der Temperatur ändern, wie das nach der ersten Formel berechnete, d. h. wie $\frac{\sigma}{\varrho''}$. Das ist, wie BROWN meint, nicht genügend der Fall. Es mag bemerkt werden, daß die von ihm angegebenen Werte für die Steighöhen in *Kilometern* gemessen sind, nicht in Metern, wie er angibt.

[2]) Eine ideale Lösung ist bekanntlich eine solche Lösung, welche weder eine Verdünnungswärme, noch eine Volumänderung beim Verdünnen zeigt.

Lösungsmittels nur von der Konzentration, nicht von der Temperatur abhängt. Es gilt ja [1])

$$\frac{p}{p_D} = c_0 \tag{272}$$

oder

$$\frac{p}{p_D} = 1 - c_1 \tag{272a}$$

wenn c_0 den Molenbruch des Lösungsmittels und c_1 denjenigen des Gelösten bedeuten [2]).

Wegen dieser Analogie meint BROWN, daß die Kräfte zwischen dem Sorbens und dem sorbierten Dampf ähnliche wie zwischen Gelöstem und Lösungsmittel seien. Dieser Schluß ist aber schon deshalb verfehlt, weil es ja für den Dampfdruck einer idealen Lösung auf die Kräfte zwischen Gelöstem und Lösungsmittel überhaupt nicht ankommt.

Da man auch sonst öfters Bemerkungen findet, welche auf eine solche Analogie hinweisen, und zwar ohne Beschränkung auf ideale Lösungen, so scheint es angebracht, hier kurz darauf einzugehen.

Für nicht ideale Lösungen tritt an Stelle von (272) die Gleichung:

$$\frac{p}{p_D} = c_0 f_0, \tag{273}$$

wo f_0 der „Aktivitätskoeffizient" des Lösungsmittels ist, der von c_0 und T abhängt. Die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten läßt sich thermodynamisch zur Verdünnungswärme in Beziehung setzen, und zwar gilt:

$$\left(\frac{\partial \log f_0}{\partial T}\right)_{c_0} = \frac{W(c_0)}{RT^2}, \tag{274}$$

wo unter $W(c_0)$ die Wärmemenge verstanden ist, die frei wird, wenn man zu einer sehr großen Menge Lösung mit dem Lösungsmittelmolenbruch c_0 ein Mol des Lösungsmittels hinzufügt.

Die Temperaturabhängigkeit von p/p_D bei konstanter Konzentration ist dann nach (273) und (274) also durch die Verdünnungswärme gegeben zu:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\log \frac{p}{p_D}\right)_{c_0} = \frac{W(c_0)}{RT^2}. \tag{275}$$

Für eine wässerige Schwefelsäurelösung z. B., welche bekanntlich relativ große Verdünnungswärmen zeigt, ergeben sich hiernach bei $T = 288°$ abs. die folgenden Werte der Tabelle 14.

Hieraus geht hervor, daß der Einfluß der Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bzw. der Konzentrationsabhängigkeit dieser Kräfte und der Kräfte zwischen den Molekülen und Ionen des Gelösten untereinander, welcher

[1]) Unter der Voraussetzung, daß der Dampf als ideales Gas angesehen, das Lösungsmittel als inkompressibel betrachtet und die Dichte des Dampfes neben der Dichte der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann. Es ist ferner vorausgesetzt, daß das Gelöste keinen merklichen Dampfdruck besitzt.

[2]) Sind N_0, N_1 die Molzahlen von Lösungsmittel bzw. Gelöstem, so ist:

$$c_0 = \frac{N_0}{N_0 + N_1}, \qquad c_1 = \frac{N_1}{N_0 + N_1}.$$

Tabelle 14.

Verdünnungswärmen und Temperaturabhängigkeit des relativen Dampfdruckes von wässerigen Schwefelsäurelösungen.

Konzentration in g H_2SO_4 pro g Wasser	N_0/N	c_0	$W(c_0)$[1] cal	$\frac{\partial}{\partial T}\left(\log\frac{p}{p_D}\right)_{c_0}$ berechnet aus $W(c_0)$
1,625	3,35	0,771	1273	0,0077
0,539	10,10	0,911	220	0,0013
0,333	16,38	0,942	71,5	0,00043
0,260	20,94	0,955	33,8	0,00021
0,171	31,8	0,969	10,9	0,00007

seinen Ausdruck in der Verdünnungswärme findet, für die Temperaturabhängigkeit des relativen Dampfdruckes verhältnismäßig geringfügig ist. Bei der konzentriertesten in der Tabelle angeführten Lösung macht dieser Einfluß für 10° Temperaturerhöhung für den Logarithmus des relativen Dampfdruckes etwa 7—8% aus, bei weniger konzentrierten Lösungen bedeutend weniger. Mit anderen Worten: die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p der Lösung ist für nicht gar zu hohe Konzentrationen wesentlich durch diejenige des Dampfdruckes p_D des reinen Lösungsmittels bestimmt.

Vergleichen wir nun hiermit den Fall der Kapillarkondensation. Für die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p bei konstanter sorbierter Menge gilt [s. (54)][2]:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_a = \frac{q_{\text{isotherm}}}{RT^2}; \tag{276}$$

und für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes der Flüssigkeit:

$$\frac{d \log p_D}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2}. \tag{277}$$

Also gilt für die Temperaturabhängigkeit des relativen Gleichgewichtsdruckes p/p_D:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\log\frac{p}{p_D}\right)_a = \frac{q_{\text{isotherm}} - \Lambda}{RT^2}. \tag{278}$$

Ist $q_{\text{isotherm}} - \Lambda \ll RT^2$, dann ist $\log p/p_D$ nur wenig von der Temperatur abhängig, und zwar nimmt es, wenn dabei $q_{\text{isotherm}} > \Lambda$ ist, nur wenig mit der Temperatur zu, wie das Brown gefunden hat. Mit anderen Worten: die annähernde Konstanz von p/p_D muß erwartet werden, wenn die isotherme Sorptionswärme mit der Verdampfungswärme nahe übereinstimmt, also gerade dann, wenn die Kräfte zwischen dem Sorbens und dem Sorptiv nur eine geringe Rolle spielen.

---

[1]) Nach G. Rümelin, Zs. f. phys. Chem. *58*, 449. 1907.

[2]) Es läßt sich zeigen, daß diese Beziehung nicht nur für den Fall der reinen Adsorption gilt, wenn nur das Volumen der sorbierten Menge im sorbierten Zustand klein gegen das Volumen ist, welches sie in Dampfform bei derselben Temperatur einnehmen würde. (Vgl. auch den folgenden Paragraphen.)

Die Analogie zwischen den Lösungen und dem Fall der Kapillarkondensation kommt also nicht dadurch zustande, daß die Kräfte in beiden Fällen von gleicher Natur sind, sondern dadurch, daß sie in beiden Fällen nur eine geringe Rolle spielen.

Auf Grund der Formel (278) können wir abschätzen, um wieviel sich nach den BROWNschen Versuchen q_{isotherm} von Λ unterscheidet. Bei $a' = 0{,}318$ haben wir $p/p_D = 0{,}655$ für 120° C und $p/p_D = 0{,}636$ für 90° C. Die Differenz der (natürlichen) Logarithmen dieser Zahlen ist 0,03. Wir können also näherungsweise setzen:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\log \frac{p}{p_D}\right)_{a' = 0,318} = \frac{0{,}03}{120 - 90} = 0{,}001;$$

nach (278) wird also:

$$q_{\text{isotherm}} - \Lambda = R T^2 \cdot 0{,}001.$$

Setzen wir für T die mittlere Temperatur $T = 378°$ abs. ($t = 105°$ C) ein, so folgt:

$$q_{\text{isotherm}} - \Lambda = 1{,}985\ (378)^2 \cdot 0{,}001 \cong 280 \text{ cal.}$$

Das sind rund 3% der Verdampfungswärme des Wassers.

Die Druckisothermen bei Lösungen und bei der Sorption zeigen keine allgemeine Analogie.

Die hier entwickelten Vorstellungen gestatten auch eine Erklärung der Hysteresis- und Umschlagserscheinungen, die wir im vorigen Kapitel kurz beschrieben haben. Solange die Hohlräume noch nicht mit Flüssigkeit sich zu füllen beginnen, haben wir es mit Adsorption an den Hohlraumwänden zu tun, die reversibel erfolgt. Sie entspricht dem Gebiet O_0 bis O_1 der ANDERSONschen Figur (s. Fig. 31 S. 271). Bei Erhöhung des Druckes beginnt die Kondensation in den feinsten Kapillaren zunächst wohl noch unter Mitwirkung der Adsorptionskräfte. Es ist nun, besonders bei Anwesenheit von Luft, zu erwarten, daß während des Füllvorganges die Kapillarwände nicht vollständig benetzt werden, der Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche also größer ist, als es der vollständigen Benetzung bei gleichem aufgenommenen Volumen entsprechen würde. Bei einem bestimmten Druck wird also, wenn bei steigendem Druck beobachtet wird, weniger Flüssigkeit aufgenommen, als das bei vollständiger Benetzung der Fall wäre. Beobachtet man umgekehrt bei sinkendem Druck, so geht die Füllung der Kapillaren zurück; die Wände bleiben dabei benetzt, so daß jetzt bei gleicher Füllung die Flüssigkeitsoberfläche stärker gekrümmt ist als bei steigendem Druck. Mithin wird jetzt ein bestimmter Füllungszustand bei kleinerem Druck beobachtet.

Die „Entleerungskurven" müssen also oberhalb der „Füllungskurven" liegen, wie das in der Fig. 31 der Fall ist.

Die letzten Stücke O_2 bis O_3 bzw. O_3 bis O der Kurven, auf denen nur eine geringe Änderung der sorbierten Menge mit dem Druck besteht, entsprechen nach ZSIGMONDY dem Ausfüllen (bzw. Auftreten) der Menisken in den Kapillaren, welche an der Oberfläche des Gels endigen. Die Ausfüllung der Menisken kann ihrerseits einen Zuwachs des Hohlraumvolumens des Gels bedingen und auch so zur Vermehrung der sorbierten Menge führen. Unter der Einwirkung der nach außen konkaven Menisken unterliegt ja das Gelgerüst einem starken Druck, ebenso wie die kondensierte Flüssigkeit unter einem starken Unterdruck steht. Wenn also der Druck, unter dem das Gelgerüst steht, mit Ausfüllung der Menisken kleiner und kleiner wird, so wird das Gelgerüst entlastet, und wenn es auch nur wenig kompressibel ist, so wird sich dennoch sein Hohlraumvolumen bei dieser Entlastung etwas vergrößern.

Die Umschlagserscheinung bei der Entleerung erklärt sich nach ZSIGMONDY durch das Auftreten zahlreicher Dampf- und Luftbläschen im Innern der kondensierten Flüssigkeit. Wenn die Krümmung der Oberfläche zunimmt, so entsteht ja in der Flüssigkeit ein starker Unterdruck, der bei starker Krümmung, wie sie hier auftritt, nach einigen hundert Atmosphären zählt. In bezug auf die nähere Diskussion der Umschlagserscheinungen und ihre ultramikroskopische Untersuchung können wir auf ZSIGMONDYS Kolloidchemie verweisen.

§ 2. Die Wärmetönungen.

Wie im I. Kapitel dieses Abschnitts erwähnt, ist das vorliegende experimentelle Material über die bei der Kapillarkondensation entwickelten Wärmemengen sehr dürftig. Wir müssen uns deshalb mit einigen Überlegungen und Abschätzungen begnügen und können diese nur an der einen Versuchsreihe von WILLIAMS prüfen.

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, daß auch für das Gebiet der Kapillarkondensation die pro Mol kondensierter Flüssigkeit frei werdende Wärme noch größer als die normale Verdampfungswärme ist. Erst nahe unter dem Sättigungsdruck werden beide Wärmemengen praktisch identisch.

Wir können dies auf Grund unserer Vorstellungen über die Kapillarkondensation zunächst qualitativ zwanglos erklären.

Wenn mit zunehmendem Druck die Kapillarräume sich füllen, so wird dabei nicht die gewöhnliche Kondensationswärme frei; einmal steht ja die Flüssigkeit unter einem niedrigeren Druck, als dies bei einer Kondensation an einer ebenen Oberfläche der Fall ist. Der Einfluß dieses Umstandes ist, wie wir sehen werden, allerdings relativ geringfügig. Weiter nimmt der Druck in der kondensierten Flüssigkeit mit fortschreitender Kondensation zu, denn die Krümmung der Oberfläche nimmt während der Kondensation ab. Dem entspricht das Freiwerden einer Kompressionswärme, welche der Gesamtmenge der bereits kondensierten Flüssigkeitsmenge proportional ist. Und schließlich wird bei nicht vollständiger Benetzung mit zunehmender Füllung der Kapillarräume die noch nicht benetzte Oberfläche des Sorbens kleiner. Dabei wird Benetzungswärme frei. Auch bei vollständiger Benetzung wird ein entsprechender Wärmebetrag frei, der davon herrührt, daß die Flüssigkeitsoberfläche der benetzenden Flüssigkeitsschicht kleiner wird[1]).

Um die Größenordnung dieses letzteren Betrages abzuschätzen, denken wir uns eine kreiszylindrische Kapillare vom Radius r, die bis zur Höhe h mit einer vollständig benetzenden Flüssigkeit gefüllt sei. Wenn wir diese Kapillare durch Kondensation einer kleinen Flüssigkeitsmenge um ein weiteres kleines Stück dh füllen, so kondensiert sich dabei das Flüssigkeitsvolumen $\pi r^2 dh$; und die Flüssigkeitsoberfläche verkleinert sich dabei um $2\pi r dh$. Die eigentliche Kondensationswärme der Flüssigkeit ist dann (abgesehen von dem Einfluß des vom normalen Dampfdruck abweichenden Druckes und der Druckänderung, welch letzterer Einfluß hier verschwindet) $\lambda \pi r^2 dh \varrho''$, wo ϱ'' die Dichte der Flüssigkeit und λ die Verdampfungswärme pro g ist. Die Wärmemenge, welche infolge der Verkleinerung der Oberfläche frei wird, beträgt: $\mathfrak{u}\, 2\pi r dh$, wenn $\mathfrak{u}$ die Oberflächenenergie der Flüssigkeit ist. Das Verhältnis der letzteren Wärmemenge zur eigentlichen Kondensationswärme wird also:

$$\frac{\mathfrak{u}\, 2\pi r\, dh}{\lambda \pi r^2\, dh\, \varrho''} = \frac{2\mathfrak{u}}{\lambda \varrho''}\frac{1}{r}.$$

[1]) Dieser Gedanke wurde wohl zuerst von PATRIK ausgesprochen. W. A. PATRIK u. F. V. GRIMM, Journ. Amer. Chem. Soc. *43*, 2144. 1921.

Die Größenordnung hierfür können wir leicht abschätzen. Ist Δ der Radius der Wirkungssphäre, so können wir setzen:

$$\varrho'' \lambda = \frac{4\,\mathrm{u}}{\Delta}$$

[s. (248)].

Folglich wird die Größenordnung des Verhältnisses beider Wärmemengen:

$$\frac{\Delta}{2r},$$

also von der Größenordnung Radius der Wirkungssphäre durch Kapillardurchmesser. Nehmen wir Δ zu etwa $6 \cdot 10^{-8}$ cm an, so können wir also beispielsweise für einen Kapillarradius von 10^{-6} cm auf Grund des betrachteten Effekts eine Erhöhung der Kondensationswärme um etwa 3% erwarten. Je größer der Kapillarradius, um so weniger wird sich die freiwerdende Wärme von der normalen Kondensationswärme unterscheiden.

Der Einfluß der Druckänderung während der Kondensation läßt sich nicht so einfach abschätzen, denn für diesen kommt es darauf an, wie sich der Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche mit der kondensierten Menge ändert, und welche Menge bei der betreffenden Krümmung schon kondensiert ist.

Wir heben hervor, daß auf Grund dieser Vorstellungen bei der Kapillarkondensation vollständig benetzender Flüssigkeiten die Sorptionswärme sich nur indirekt infolge der Adsorptionskräfte von der normalen Kondensationswärme unterscheidet. Die Adsorptionskräfte sorgen nur für die vollständige Benetzung. Der Unterschied gegenüber der normalen Kondensationswärme rührt wesentlich von den Kräften zwischen den Molekülen der benetzenden Flüssigkeitshaut und den sich kondensierenden Molekülen her, und von den schon kondensierten Molekülen aufeinander. Es ist aber vielleicht besser, wenn man es bei diesen Betrachtungen überhaupt vermeidet von den Kräften zu sprechen.

Betrachtungen wie die eben angestellten sind natürlich nur gerechtfertigt, wenn die Kapillarweiten genügend groß gegen die Wirkungsweite der Molekularkräfte sind. Man darf also für sehr enge Kapillaren auch bei einer Verfeinerung der Überlegungen nur erwarten, die richtige Größenordnung der Effekte zu bekommen.

Dies wird um so besser gelten, je tiefer die Temperatur unter der kritischen liegt, denn nach den VAN DER WAALSschen Überlegungen wird die Dicke der Übergangsschicht von Flüssigkeit zu Dampf bei tiefen Temperaturen von der Größenordnung der Moleküldimensionen.

An Stelle der obigen rohen Abschätzungen, welche hauptsächlich dazu dienen sollten, die Gesichtspunkte klar hervortreten zu lassen, kann man natürlich eine genauere Berechnung der Sorptionswärme setzen, welche auch keine Voraussetzung über die Form der Kapillarräume macht.

Wie schon erwähnt, können wir wie bei der Adsorption auch hier bei der Kapillarkondensation verschiedene Sorptionswärmen betrachten, je nach den Bedingungen, unter denen die Sorption erfolgt.

Wir definieren die isotherme Sorptionswärme wie bei der Adsorption in folgender Weise: Wird bei konstanter Temperatur die Menge da (gemessen in Anzahl Mole) *reversibel* aufgenommen, so wird die Wärmemenge ΔQ frei. Das Verhältnis $\frac{\Delta Q}{da} = q_{\text{isotherm}}$ ist die isotherme Sorptionswärme. Wie bei der Adsorption ist hierbei der Wärmebetrag, welcher der Druckänderung der gesamten Dampfmenge entspricht, in Abzug zu bringen.

Ferner definieren wir noch die differentiale (irreversible) Sorptionswärme: Wird die Menge da *ohne Leistung äußerer Arbeit* sorbiert, und ist nach der Sorption die Temperatur wieder dieselbe wie vorher, so wird eine Wärmemenge ΔQ frei. Die differentielle Sorptionswärme ist dann:

$$q_d = \frac{\Delta Q}{da}.$$

Wie bei der Adsorption gilt:

$$q_{\text{isotherm}} = q_d + RT. \tag{279}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß das spezifische Volumen der Flüssigkeit klein gegen das des Dampfes sei und der Dampf als ideales Gas angesehen werden könne, wir uns also genügend weit unterhalb der kritischen Temperatur befinden.

Man kann nun für vollständige Benetzung die differentiale Sorptionswärme berechnen, indem man bedenkt, daß der Druck im Innern der kondensierten Flüssigkeit vom normalen Dampfdruck abweicht; indem man ferner die bei der Kondensation eintretende Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche in Rechnung setzt und

schließlich bedenkt, daß bei der Kondensation der Flüssigkeitsmenge sich der Gleichgewichtsdruck und damit der Druck der ganzen bereits kondensierten Flüssigkeitsmenge ändert. Bei nicht vollständiger Benetzung muß man den bei der Benetzung freiwerdenden Wärmebetrag in Betracht ziehen. Dieser läßt sich indessen auch dann auf Grund des Zusammenhanges, der zwischen σ und dem Randwinkel ϑ besteht, durch σ und die Temperaturabhängigkeit der Krümmung ausdrücken.

Wir wollen diese Berechnung hier zunächst nicht durchführen, sondern ein einfacheres Verfahren einschlagen, welches den thermodynamischen Zusammenhang zwischen der thermischen Sorptionsgleichung und der Sorptionswärme benutzt. Wir erhalten dann gleich das allgemeine, auch für unvollständige Benetzung gültige Resultat. Das andere Verfahren wollen wir nachher für den Fall der vollständigen Benetzung anwenden und dann u. a. zeigen, daß beide Methoden zum selben Resultat führen.

Ebenso wie bei der Adsorption gilt auch hier die thermodynamische Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_a = \frac{q_{\text{isotherm}}}{R T^2}, \tag{280}$$

wenn nur das Volumen der sorbierten Flüssigkeit klein gegen das Volumen dieser Menge in Dampfform ist und der Dampf als ideales Gas angesehen werden kann; also genügend weit unterhalb der kritischen Temperatur. Nach Formel (271) gilt nun:

$$\log p = \log p_D - \frac{2\sigma v''}{\bar{r}} \frac{1}{RT}, \tag{281}$$

worin $1/\bar{r}$ die mittlere Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche ist, welche mit Dampf vom Druck p im Gleichgewicht ist. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_a = \frac{d \log p_D}{dT} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{v''}{RT^2}\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) - \frac{2\sigma}{\bar{r}RT} \frac{\partial v''}{\partial T} + \frac{2 v'' \sigma}{RT} \frac{1}{\bar{r}^2} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial T}\right)_a. \tag{282}$$

Nach Clausius-Clapeyron ist genügend weit unterhalb der kritischen Temperatur:

$$\frac{d \log p_D}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2}. \tag{283}$$

Setzen wir dies in (282) ein, so ergibt sich nach (280):

$$\dot{q}_{\text{isotherm}} = \Lambda + \frac{2}{\bar{r}} v'' \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) - \frac{2 T \sigma}{\bar{r}} \frac{\partial v''}{\partial T} + \frac{2 v'' T \sigma}{\bar{r}^2} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial T}\right)_a. \quad (284)$$

Wir vergleichen dies Resultat mit der Kondensationswärme Λ_r für die Flüssigkeitskugel [s. (217)]:

$$\Lambda_r = \Lambda - \frac{2}{r} v'' \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) + \frac{2 T \sigma}{r} \frac{\partial v''}{\partial T} - \frac{2 T \sigma}{3 r} \frac{\partial v''}{\partial T}. \quad (285)$$

Ebenso wie in dem letzteren Ausdruck (285) entspricht (bei vollständiger Benetzung) in (282) der erste Summand zu Λ einer Veränderung der Größe der Flüssigkeitsoberfläche. Der zweite Summand entspricht der Tatsache, daß die Flüssigkeit unter einem anderen Druck als dem normalen Dampfdruck steht. Der letzte Summand endlich entspricht der Änderung des Druckes in der gesamten Flüssigkeitsmenge, welche infolge der Kondensation statthat. Alle Glieder in (284) haben umgekehrtes Vorzeichen wie in (285), weil wir es hier im Gegensatz zur Kugel mit einer gegen den Dampf konkaven Flüssigkeitsoberfläche zu tun haben.

Es ist bemerkenswert, daß die Formel (284) ganz unabhängig davon gilt, ob wir vollständige oder unvollständige Benetzung haben. Die Benetzung ist insofern in der Formel enthalten, als $\bar{r}$ bei gegebenem a, T vom Randwinkel abhängt.

Im letzten Glied der Formel (284) läßt sich noch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial T}\right)_a = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}} \Big/ \left(\frac{\partial a}{\partial \bar{r}}\right)_T = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T.$$

Für *vollständige Benetzung* läßt sich nun dies Glied noch vereinfachen. In diesem Falle ist nämlich das von kondensierter Flüssigkeit erfüllte Volumen $V'' = a \cdot v''$ nur von $\bar{r}$, nicht von T abhängig, so daß dann wird:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}} = -\frac{1}{v''^2} V'' \frac{\partial v''}{\partial T} = -\frac{a}{v''} \frac{\partial v''}{\partial T}$$

und

$$\frac{1}{\bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial T}\right)_a = \frac{a}{v''} \frac{\partial v''}{\partial T} \frac{1}{\bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T = \frac{a}{v''} \frac{\partial v''}{\partial T} \left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T.$$

Damit läßt sich (284) auf die Form bringen:

$$q_{\text{isotherm}} = \Lambda + \frac{2}{\bar{r}} v'' \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) - \frac{2\,T\,\sigma}{\bar{r}} \frac{\partial v''}{\partial T} + \frac{2\,T\,\sigma}{\bar{r}} \frac{\partial v''}{\partial T}\, a \left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T, \qquad (286)$$

gültig für den Fall vollständiger Benetzung.

Über die Größe des letzten Gliedes läßt sich nicht ohne weiteres etwas aussagen, denn sie hängt davon ab, wie sich $\bar{r}$ mit a ändert, d. h. von der Form der Hohlräume. Man muß übrigens bemerken, daß dieses Glied nur insofern Gültigkeit haben wird, als die adsorbierte Menge als klein gegen die gesamte sorbierte Menge angesehen werden kann. Es entspricht das dem Umstande, daß wir z. B. bei kreiszylindrischen Kapillaren und vollständiger Benetzung $\bar{r}$ nur dann mit dem Kapillarradius identifizieren können, wenn dieser groß gegenüber der Dicke der Adsorptionsschicht und der benetzenden Flüssigkeitshaut ist. Hier haben wir vorausgesetzt, daß die adsorbierte Schicht dieselben Eigenschaften wie die kondensierte Flüssigkeit hat. Man wird erwarten, daß man infolgedessen das letzte Glied zu groß erhalten wird, denn die Eigenschaften der adsorbierten Schicht werden sich mit der Änderung der Krümmung und der damit verbundenen Druckänderung weniger ändern als die der kondensierten Flüssigkeit.

Die Größenordnung des ersten Zusatzgliedes in (286) wird z. B. bei einem Krümmungsradius $\bar{r} = 10^{-6}$ cm für Wasser gewöhnlicher Temperatur wie bei der Kugel etwa 1% der Verdampfungswärme. Wir bekommen also natürlich dieselbe Größenordnung wie bei unserer eingangs gemachten Abschätzung.

Das mittlere Zusatzglied wird im allgemeinen kleiner als das erste. Für dieses ist neben der Oberflächenspannung noch der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit maßgebend.

Im folgenden wollen wir noch den Ausdruck für $q_i = q_{\text{isotherm}} - RT$ auf dem oben (S. 293) angedeuteten anderen Wege berechnen. Wir setzen dabei der Einfachheit halber vollständige Benetzung voraus.

Wir nennen $\bar{u}'$, $\bar{u}''$ die Energien pro Mol im Innern des Dampfes bzw. der Flüssigkeit. V'' sei das Volumen der Flüssigkeit und O deren Oberfläche: u die Oberflächenenergie der Flüssigkeit.

Ändern wir die sorbierte Menge um da, so wird die Energieänderung des Systems:

$$dU = (\bar{u}'' - \bar{u}')\,da + \mathfrak{u}\,dO + a\left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\right)_T dp''$$ [1].

Da keine äußere Arbeit geleistet werden soll, so ist:

$$q_a = -\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = (\bar{u}' - \bar{u}'') - \mathfrak{u}\left(\frac{\partial O}{\partial a}\right)_T - a\left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\right)_T\left(\frac{\partial p''}{\partial a}\right)_T. \qquad (287)$$

Wir entwickeln $\bar{u}'$, $\bar{u}''$ von ihren Werten $\bar{u}_0'$, $\bar{u}_0''$ aus, die sie beim normalen Dampfdruck p_D haben; für den Dampf wird, da dieser als ideales Gas angesehen wird:

$$\bar{u}' = \bar{u}_0';$$

und für die Flüssigkeit:

$$\bar{u}'' = \bar{u}_0'' + \left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\right)_T (p'' - p_D).$$

Nach (214b) wird dies für genügend große $\bar{r}$:

$$\bar{u}'' = \bar{u}_0'' - \left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p}\right)_T \frac{2\,\sigma}{\bar{r}}. \qquad (288)$$

Nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik ist:

$$\left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - p''\left(\frac{\partial v''}{\partial p''}\right)_T,$$

oder, wenn wir die Kompressibilität vernachlässigen:

$$\left(\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\right)_T = -T\,\frac{\partial v''}{\partial T}. \qquad (289)$$

Setzen wir dies in (288) und dann (288) in (287) ein, so kommt:

$$q_a = \bar{u}_0' - \bar{u}_0'' - \frac{2\,T\sigma}{\bar{r}}\,\frac{\partial v''}{\partial T} - \mathfrak{u}\left(\frac{\partial O}{\partial a}\right)_T + T\,\frac{\partial v''}{\partial T}\,a\left(\frac{\partial p''}{\partial a}\right)_T. \qquad (290)$$

Hierin kommen noch

$$\left(\frac{\partial O}{\partial a}\right)_T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p''}{\partial a}\right)_T$$

vor. Wir schreiben:

$$\left(\frac{\partial O}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial O}{\partial V''}\right)_T\left(\frac{\partial V''}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial O}{\partial V''}\right)_T v''.$$

---

[1]) Wenn der Dampf als ideales Gas angesehen wird, liefert die Änderung des Druckes im Dampf keinen Beitrag zur Änderung der Energie. — Hier kommt deutlich zum Ausdruck, daß in dem a proportionalen Glied nur dann a mit der gesamten sorbierten Menge identifiziert werden darf, wenn die adsorbierte Menge klein gegen die kondensierte Menge ist. [Vgl. die auf Formel (286) folgende Bemerkung.] Es wird ja die adsorbierte Menge mit der Druckänderung voraussichtlich eine geringere Energieänderung erfahren, als es dem Ausdruck $\frac{\partial \bar{u}''}{\partial p''}\,dp''$ entspricht.

Eine rein geometrische Überlegung, die wir hier nicht wiedergeben wollen, zeigt nun, daß stets bei beliebiger Form der Oberfläche, wenn diese nur überall die konstante mittlere Krümmung $1/\bar{r}$ hat, gilt:

$$\left(\frac{\partial O}{\partial V''}\right)_T = -\frac{2}{\bar{r}}.$$

Also wird:

$$\left(\frac{\partial O}{\partial a}\right)_T = -\frac{2}{\bar{r}}v''. \tag{291}$$

Ferner ist:

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial p''}{\partial \bar{r}}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T$$

oder, da: $\left(\frac{\partial p''}{\partial \bar{r}}\right)_T = \frac{2\sigma}{\bar{r}^2}$:

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial a}\right)_T = \frac{2\sigma}{\bar{r}^2}\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T = \frac{2\sigma}{\bar{r}}\left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T. \tag{292}$$

Setzen wir (291) und (292) in (290) ein, bedenken, daß

$$\bar{u}_0' - \bar{u}_0'' = \Lambda_i = \Lambda - RT$$

und

$$u = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT},$$

so bekommen wir:

$$q_i + RT = \Lambda + \frac{2}{\bar{r}}v''\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) - \frac{2T\sigma}{\bar{r}}\frac{\partial v''}{\partial T} + \frac{2T\sigma}{\bar{r}}\frac{\partial v''}{\partial T}a\left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T$$

in Übereinstimmung mit (286) und (279).

Die abgeleitete Formel (286) gestattet im Falle vollständiger Benetzung die Sorptionswärme in Abhängigkeit von a oder p aus der Sorptionsisotherme bei der betreffenden Temperatur zu berechnen. Man hat dazu nur $\bar{r}(a)$ aus $p(a)$ nach (271) zu ermitteln und dann

$$q_{\text{isotherm}} - \Lambda = q_d - \Lambda_i$$

nach (286) als Funktion von $\bar{r}$ und damit von a oder p zu berechnen; eine gewisse Unsicherheit bleibt dabei allerdings bestehen, da man nicht weiß, wieviel man im letzten Gliede von (286) von der gesamten sorbierten Menge abzuziehen hat.

Die einzigen vorliegenden Versuche, die für eine Diskussion der Formel (286) in Betracht kommen, sind diejenigen von Williams von SO_2 an Kohle bei $-10°$ C. Leider konnten wir keine Messungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von SO_2 finden. Immerhin können wir diese aus einer Messung von Grunmach[1]) abschätzen, welcher bei $-25°$ σ für SO_2 zu 33,3 dyn/cm bestimmte.

[1]) L. Grunmach, Ann. d. Phys. (4) *4*, 367. 1901.

Unter der Annahme, daß σ sich linear mit der Temperatur ändert, und indem wir $\frac{d\sigma}{dT} = -0{,}2$ setzten[1]), haben wir aus der Dampfdruckisotherme (vgl. Fig. 20, S. 152) die Sorptionswärme in Abhängigkeit von a unter Voraussetzung vollständiger Benetzung in der angegebenen Weise berechnet. Dabei haben wir in (286) zunächst die gesamte sorbierte Menge a eingesetzt. Zur Berechnung benutzten wir noch die Werte:

$$v'' = 43{,}8 \text{ ccm/Mol}; \qquad \frac{\partial v''}{\partial T} = 0{,}0745 \text{ ccm/Mol} \cdot \text{Grad}.$$

Aus der (interpolierten) Dampfdruckisotherme fanden wir zunächst für $\bar{r}$ nach (271) die folgenden Werte der Tabelle 15:

Tabelle 15.

p (mm Hg)	a (cm³ Dampf von 0° und 760 mm Hg-Druck pro g Kohle)	$\bar{r} \cdot 10^8$ (cm)
750	450	862
700	405	145
600	380	51,5
500	365	29,0
400	350	18,9
300	310	9,1

Hieraus erhielten wir weiter durch Interpolation die in Spalte 1 bis 3 der folgenden Tabelle 16 eingetragenen Werte[2]):

[1]) Wir schätzten diese Größe in folgender Weise ab: Bei der kritischen Temperatur $t_k = 157°$ C muß σ verschwinden. Eine lineare Interpolation zwischen $t = -25°$ und t_k würde für $\frac{d\sigma}{dT}$ den Wert $-0{,}183$ liefern. In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt aber stets σ schwächer als linear mit t ab. Also wird man erwarten, daß $-\frac{d\sigma}{dT}$ in größerer Entfernung von t_k etwas größer ist als der linear interpolierte Wert. Deshalb setzten wir für $-10°$:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -0{,}2.$$

Daraus und aus dem für $-25°$ gemessenen Wert folgt dann für $-10°$:

$$\sigma = 30{,}3, \qquad \sigma - T\frac{d\sigma}{dT} = 82{,}9 \text{ dyn/cm}.$$

[2]) Man interpoliert am besten nicht die Kurve $\bar{r}(a)$, sondern $\log \bar{r}(a)$.

Tabelle 16.

(1) a (cm³ Dampf pro g Kohle)	(2) $\bar{r} \cdot 10^8$ (cm)	(3) $\left(\frac{\partial\, {}^{10}\log \bar{r}}{\partial a}\right)_T$	(4) $\frac{2}{\bar{r}} v''\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)$ (cal/Mol)	(5) $-\frac{2T\sigma}{\bar{r}}\frac{\partial v''}{\partial T}$ (cal/Mol)
427,5	350,8	0,01712	49	− 8
392,5	87,1	0,01799	199	− 33
372,5	38,8	0,01662	446	− 74
357,5	22,96	0,01239	755	−124
342,5	15,85	0,01081	1093	−188
322,5	11,38	0,00620	1524	−251

(6) $\frac{2T\sigma}{\bar{r}}\frac{\partial v''}{\partial T} a \left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T$ (cal/Mol)	(7) $q_d - A_i$ (cal/Mol)	(8) $\frac{q_d}{A_i}$	(9) $\frac{2T\sigma}{\bar{r}}(a - 200)\frac{\partial v''}{\partial T}\left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial a}\right)_T$ (cal/Mol)	(10) $q_d - A_i$ (cal/Mol)	(11) $\frac{q_d}{A_i}$
137	178	1,030	73	114	1,019
527	693	1,116	261	427	1,072
1049	1421	1,239	484	866	1,146
1261	1892	1,318	556	1087	1,182
1531	2436	1,408	636	1541	1,259
1153	2426	1,407	438	1711	1,288

In der 4. bzw. 5. Spalte finden sich die Werte der Ausdrücke, welche den Beitrag der Oberflächenverkleinerung bzw. den dem in der Flüssigkeit verminderten Druck entsprechenden Beitrag zu $q_d - A_i$ darstellen. In der 6. Spalte stehen die Werte für das letzte Glied in (286), das der Druckänderung der kondensierten Flüssigkeitsmenge entspricht. Spalte 7 enthält die Summe der drei Glieder, d. h. den Ausdruck $q_d - A_i$. Spalte 8 schließlich gibt das daraus folgende Verhältnis q_d/A_i an.

Das Resultat ist in der Fig. 33 (S. 274) neben den gemessenen Werten als strichpunktierte Kurve eingetragen. Wie man sieht, ist der qualitative Verlauf in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die berechneten Werte sind aber durchweg zu groß. Gerade das aber müssen wir erwarten. Denn wir haben im letzten Glied von (286) die gesamte sorbierte Menge eingesetzt. Nach den Bemerkungen auf S. 295 und 296 (Anm. [1])) müssen wir aber bedenken, daß die Energie der adsorbierten Schicht sich weniger mit fortschreitender Kondensation ändert wird, als die der übrigen sorbierten Flüssig-

keit. Wieviel dieser Einfluß ausmacht, können wir nicht genau wissen.

Wir haben die Werte des letzten Gliedes noch berechnet, indem wir von der gesamten Menge a den Betrag 200 abgezogen haben. Wir ließen uns dabei von der Vorstellung leiten, daß die Unregelmäßigkeit der gemessenen Kurve bei $a = 200$ dem Beginn der Kapillarkondensation entsprechen könnte und die gesamte adsorbierte Menge in Abzug gebracht werden sollte. Letzteres wird allerdings nicht ganz zutreffen.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in den Spalten (9), (10) und (11) der Tabelle 16 eingetragen und in der Fig. 33 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist jetzt etwas besser, aber die erhaltenen Werte sind jetzt etwas zu klein.

Im übrigen müssen wir bedenken, daß unsere Formel zur Berechnung von q_d nur eine Näherungsformel ist: so haben wir die Kompressibilität der Flüssigkeit vernachlässigt. Eine Abschätzung zeigt, daß die Berücksichtigung der Kompressibilität die Werte von q_d für kleinere a um einige Prozent erhöhen kann. Wir sehen aber davon ab, eine Verfeinerung unserer Näherungsformel zu versuchen, insbesondere auch, da keine weiteren Messungen vorliegen. Schließlich ist zu beachten, daß in der Nähe von $a = 300$, wo wir einen Radius $\bar{r}$ von etwa 10^{-7} cm berechnen, nicht nur unsere Näherungsformel, sondern überhaupt die thermodynamische Behandlungsweise zu versagen anfangen muß.

Es läßt sich so zwar keine scharfe Grenze zwischen Adsorption und Kapillarkondensation angeben. Aber die beiden Grenzfälle sind doch von so ausgeprägt verschiedenem Charakter und sind mit so verschiedenen Methoden der Behandlung zugänglich, daß es uns angezeigt erscheint, die Trennung dieser Grenzfälle aufrechtzuerhalten. Man erkennt so auch, daß es zwecklos sein muß, nach einer universellen Formel zu suchen, welche das ganze Druckgebiet umfaßt.

Die ausgeführte Berechnung des Verlaufs der differentialen Sorptionswärme aus der Isotherme dürfte zeigen, daß die Vorstellung, nach welcher die Aufnahme von Dämpfen durch poröse Körper bei höheren Drucken auf Kapillarkondensation zurückzuführen ist, auch in bezug auf die dabei entwickelten Wärmen den Tatsachen gerecht zu werden vermag.

Sachverzeichnis.

Namenverzeichnis.